

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Comportamiento hidrodinámico de cadenas poliméricas,
estudio teórico mediante un método de simulación**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Juan José Freire Gómez

DIRECTOR:

Arturo Horta Zubiaga

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Comportamiento Hidrodinámico de
Cadenas Poliméricas
Estudio Teórico mediante un Método
de Simulación

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

JUAN FREIRE GOMEZ

Departamento de Química-Física

Instituto de Química-Física "Rocasolano"

Madrid, 1975

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. A. Horta Zubiaga, Profesor Agregado del - citado Departamento, a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento, tanto por la dirección del trabajo, como por haber aceptado la presentación del mismo como Tesis Doctoral.

Mi agradecimiento al Dr. J. Morcillo Rubio, Catedrático de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía, y Director del Departamento de Química Física de la Universidad Complutense de Madrid y al Dr. M. Díaz Peña, Catedrático de Química Física de dicho Departamento por las facilidades dispensadas para la realización de este trabajo.

Agradezco a D. Manuel Colomina Barberá, Director del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C. las facilidades dadas para la realización de este trabajo. Asimismo mi agradecimiento al personal de dicho centro por su eficaz colaboración.

También agradezco al Dr. A. Roig Muntaner, Catedrático de Química Física de la Universidad Autónoma de Barcelona, y al Dr. J. E. Figueruelo Alejano, Profesor Agregado de la Universidad Autónoma de Bilbao, su interés en el trabajo y el estímulo para la realización - del mismo.

De igual manera, agradezco la colaboración de - la Dirección y Personal del Centro de Cálculo de la -

U.C.M. y del Centro de Procesos de Datos del Ministerio de Educación y Ciencia en lo referente a cálculo numérico.

Quiero expresar mi agradecimiento también a todos los compañeros del Departamento por su constante ayuda y estímulo.

Por último agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una beca del "Plan de Formación de Personal Investigador" durante el tiempo de realización de este trabajo.

INDICE

	<u>Pág.</u>
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
DINAMICA DE POLIMEROS EN DISOLUCION	9
1.1.- Teoría de Kirkwood-Riseman	10
1.2.- Teoría de Rouse-Zimm	15
a) Esquema teórico	16
b) Propiedades físicas predictibles con la teoría	22
c) Resolución de la ecuación de valores propios	24
d) Aproximaciones realizadas	28
1.3.- Teorías derivadas de la de Rouse-Zimm	29
a) Interacción hidrodinámica parcial	30
b) Teoría de Pyun-Fixman	32
c) Teorías de Yamakawa y Osaki (Interacción h ₁ drodinámica reducida)	35
d) Cálculo exacto para cadenas cortas	39
CAPITULO II	
HIDRODINAMICA DE OLIGOMEROS	43
2.1.- Modelo teórico	44
2.2.- Modificación del procedimiento de T.- M.	46
2.3.- Modificaciones del potencial intramolecular	49
a) Descripción de interacciones	49
b) Modificación de la matriz de coordenadas (\bar{A})	52
c) Influencia de las modificaciones en la pre- dicción de propiedades	58
2.4.- Resumen del modelo propuesto	59
CAPITULO III	
DISTANCIAS INTRAMOLECULARES	61
3.1.- Método de Monte-Carlo de simulación de cadenas	62
3.2.- Procedimientos de cálculo	67
3.3.- Cálculo de promedios exactos	78
3.4.- Criterios de validez de los cálculos	94
3.5.- Resultados	100
3.6.- Análisis de resultados	111

CAPITULO IV		<u>Pág</u>
VALORES PROPIOS DE LA ECUACION DE DIFUSION		119
4.1.- Obtención numérica de valores propios		119
4.2.- Resultados para las distintas modificaciones propuestas		122
4.3.- Resultados de otras teorías		136
4.4.- Comparación entre las distintas modificaciones		150
4.5.- Modificación de la teoría de Kirkwood-Riseman		160
CAPITULO V		
CALCULO DE PROPIEDADES Y COMPARACION CON RESULTADOS EXPERIMENTALES		165
5.1.- Comparación con resultados experimentales de (η)		165
5.2.- Cálculo teórico del módulo intrínseco complejo		177
5.3.- Cálculo del coeficiente de difusión		179
CAPITULO VI		
DISCUSION		191
6.1.- Discusión general del esquema teórico propuesto		191
6.2.- Discusión de resultados		201
RESUMEN Y CONCLUSIONES		205
APENDICES		
A1		209
A2		211
A3		215
BIBLIOGRAFIA		219

INTRODUCCION

El estudio que se describe en la presente Memoria pertenece al campo de la Mecánica Estadística de procesos irreversibles en moléculas de cadena.

Son moléculas de cadena todas aquellas entidades químicas cuya estructura química fundamental está constituida por una secuencia de enlaces en los que es posible la rotación interna. Todas las macromoléculas lineales y ramificadas son ejemplos de moléculas de cadena, debido a su carácter polimérico. Un caso típico, y que es el más sencillo de estudiar, conceptualmente, lo constituye la cadena carbonada del polimetileno, que puede considerarse como un término superior de la serie homóloga de los alcanos.

La consecuencia más inmediata de la rotación interna, en las moléculas de cadena, es su flexibilidad o deformabilidad. Si los enlaces que componen la cadena poseen tres isómeros rotacionales estables (como es el caso de un gran número de polímeros y concretamente, del polimetileno, en el que hay enlaces C-C de hibridación sp^3), y si en la molécula hay N de estos enlaces, el número de estados (configuraciones) distintos es 3^{N-2} . Este es un número muy grande, incluso para cadenas en las que N es pequeño. Por ejemplo para $N > 12$ el número de configuraciones es superior a 10^5 , lo que representa una enorme flexibilidad.

La descripción teórica de las propiedades observables de estas moléculas constituye un problema de Mecánica Estadística configuracional. Entre todas las propiedades, las de no equilibrio son muy importantes para el estudio de estas moléculas. En el caso de moléculas rígidas, los procesos irreversibles son, en -

general, consecuencia del movimiento global de la molécula. En el caso de moléculas flexibles, como son las de cadena, son posibles, además de éste, un sinfín de estos - movimientos locales en los que participa sólo una porción de la cadena. El conocimiento de su estadística configuracional es decisivo a la hora de interpretar las propiedades de no equilibrio.

Un grupo de estas propiedades que son muy importantes, por constituir la base de los métodos de caracterización de polímeros, son las denominadas propiedades de transporte. En ellas están incluidas, por ejemplo, la viscosidad, difusión, sedimentación, etc..

En el caso de cadenas poliméricas en disolución, la agitación térmica (movimiento Browniano) provoca movimientos locales en trozos de cadena, de tal forma que ésta pasa espontáneamente de una configuración a otra. Desde el punto de vista formal, esta agitación local se describe descomponiendo la cadena total en eslabones, cada uno de los cuales se supone que se comporta como una partícula Browniana que se mueve incesantemente en el seno del disolvente. El movimiento total de la cadena, en un fenómeno de transporte, es el resultado de superponer, a esta agitación de los eslabones, un campo exterior que determina el movimiento macroscópico del sistema.

Para concretar, consideremos como ejemplo el fenómeno de la viscosidad. El campo que actúa en este caso es una tensión de cizalla y el movimiento de la molécula consta de una translación de su centro de masa acompañando al disolvente, una rotación debida al gradiente de velocidad, y una deformación que es consecuencia de su flexibilidad. El coeficiente que describe la contribución de la cadena a la disipación de energía se denomina viscosidad intrínseca o número límite de viscosidad, (η) , y es -

una **propiedad** hidrodinámica que vamos a estudiar detalladamente en esta Memoria.

La teoría mecanoestadística debe calcular (η) , o cualquier otro coeficiente de transporte, en función de las características moleculares de la cadena. La formulación rigurosa parte para ello de la ecuación de Fokker-Planck, expresada en el espacio fásico de impulsos y coordenadas, correspondientes a los eslabones de la cadena y al disolvente (1). Sin embargo, para el estudio de las propiedades de transporte, es posible simplificar el problema y reducir la ecuación al espacio de coordenadas solamente (ecuación de Smoluchowski). Esto es debido a que los intervalos de tiempo que corresponden a los movimientos de la cadena, que determinan sus coeficientes de transporte, son largos comparados con los tiempos en los que ocurre la rápida respuesta de cada eslabón a la perturbación exterior. Los impulsos alcanzan el límite de distribución de Maxwell, pudiendo prescindirse de ellos, y el sistema se dice que alcanza su límite o régimen propio de una ecuación de difusión.

Para los sistemas polímero-disolvente, se ha demostrado (2) que el límite de difusión se alcanza, incluso cuando se trata de fenómenos tales como la relajación dieléctrica, la relajación espín-red de resonancia magnética, la despolarización de fluorescencia, etc., que son fenómenos que implican movimientos locales relativamente rápidos. Con mayor razón se alcanza también en procesos más lentos, como son todos los asociados con el comportamiento hidrodinámico. Probablemente, sólo deja de ser aplicable este límite cuando se trate de describir la difusión inelástica de neutrones o de luz en la zona de frecuencias altas.

El primer tratamiento mecanoestadístico en el espacio de coordenadas fué realizado por Kirkwood (3 y 4). Su formulación está expresada en términos de coordenadas generalizadas que la hacen excesivamente complicada. A partir de ella no ha sido posible obtener resultados concretos para los coeficientes de transporte. El problema fundamental de la teoría de Kirkwood es que incluye los detalles estructurales de la molécula, tales como ángulos y - distancias de enlace, etc., como ligaduras del sistema. - Desde un principio surgieron métodos aproximados que hacían tratable el formalismo de Kirkwood, a costa de desdibujar el detalle estructural de la cadena, sustituyéndola por - algún modelo idealizado.

Un modelo extraordinariamente útil y sobre el que se ha basado casi todo el desarrollo posterior de la teoría hidrodinámica, es el de eslabones unidos por osciladores, tratado por Rouse (5), Bueche (6) y por Zimm (7), - que hoy día se conoce con el nombre de modelo de Rouse-Zimm. Este modelo reduce la cadena a una secuencia de osciladores acoplados, que son análogos a los de la teoría de vibraciones reticulares propuesta por Debye para describir las propiedades térmicas de sólidos. Las fuerzas que actúan entre los eslabones en la teoría de Rouse-Zimm son muy sencillas, por ser elásticas, y la ecuación de difusión resultante se puede resolver, obteniéndose resultados concretos para (η) y otros coeficientes.

El objeto del trabajo descrito en esta Memoria - consiste en incorporar a la ecuación de difusión los detalles estructurales de la cadena, allí donde ésto sea - posible. Si se altera el carácter elástico de las fuerzas, implícito en el modelo de Rouse-Zimm, deja de ser posible la resolución sencilla de la ecuación de difusión. Por ello, mantendremos este carácter elástico como una aproximación conveniente. Sin embargo, las propiedades hidrodinámicas vienen determinadas, no sólo por las

fuerzas, sino, también y en gran medida, por el tamaño, forma y características configuracionales de la cadena. Aquí sí que es posible abandonar el modelo simplificado de osciladores y describir a la molécula con todas sus peculiaridades estructurales.

La contribución original del presente trabajo se centrará, entonces, en resolver la ecuación de difusión y obtener propiedades hidrodinámicas describiendo, de forma realista, la geometría y configuración moleculares, a partir de datos estructurales de ángulos de enlace, radios de Van der Waals, barreras de rotación interna, etc. Como se trata del primer estudio de este tipo que se realiza, se ha escogido la molécula de polimetileno que, según se ha dicho antes, es la más sencilla.

Las magnitudes configuraciones que determinan el comportamiento hidrodinámico de la cadena son las distancias entre eslabones. Para llevar a cabo el objetivo propuesto, es preciso calcular la distancia que separa dos eslabones cualesquiera de la cadena. Este es un problema que no puede resolverse de forma analítica, si se introducen las características estructurales, como aquí se pretende. Pero sí que es posible resolverlo de forma numérica por un método de simulación. Esto es lo que se ha hecho en este trabajo y, para ello, se ha seguido un método de Monte-Carlo. Procedimientos de este tipo **se utilizan** frecuentemente para el cálculo de dimensiones moleculares de polímeros en disolución. El que aquí se emplea, incluye la simulación de cadenas de acuerdo con las verdaderas interacciones entre los distintos grupos.

Según ha quedado dicho antes, el número de configuraciones posibles para la cadena crece vertiginosamente a medida que aumenta el número de enlaces (3^{N-2} para el polimetileno). Por esta causa, la simulación numérica se ha

ce cada vez más difícil a medida que N crece, llegándose a un límite práctico, a partir del cual se hace imposible calcular los promedios de distancias entre eslabones. La zona de longitudes de cadena que es accesible a simulación numérica es, entonces, la correspondiente a polímeros de grado de polimerización bajo, llamados oligómeros.

Afortunadamente, esta es precisamente la zona en la que los detalles estructurales deben jugar un papel más importante. Las correlaciones entre eslabones, representados por los ángulos de enlace, impedimentos estéricos, etc. corresponden a interacciones de corto alcance, cuyo efecto se deja sentir a través de unos cuantos enlaces solamente. Cuando la cadena es muy larga, la influencia de estas interacciones pierde importancia y los modelos aproximados que desdibujan los detalles moleculares son adecuados.

Por esta razón, centramos nuestra atención en el estudio de oligómeros, pues en ellos cabe esperar que el efecto de los parámetros estructurales sea máximo y, además, el tratamiento de sus cadenas por simulación numérica es perfectamente viable.

El trabajo de esta Memoria está distribuido en seis capítulos cuyo contenido es el que se relaciona a continuación:

En el capítulo I se describen dos teorías básicas en el estudio de la hidrodinámica de polímeros. La primera de ellas, debida de Kirkwood-Risemann (8), introduce la forma de la interacción hidrodinámica entre eslabones, que va a ser común a varias teorías hidrodinámicas posteriores. La segunda corresponde al modelo de osciladores y eslabones propuesto por Rouse-Zimm, formalismo dentro del que se insertan los esquemas que se proponen en este trabajo. Dicho capítulo incluye, a su vez, la descripción de distintas modificaciones a la teo-

ría de Rouse-Zimm.

En el capítulo II se exponen varios esquemas teóricos que proponemos para describir las cadenas de polimetileno de bajo peso molecular en disolución. Estos esquemas acoplan el modelo de Rouse-Zimm a dicho tipo de cadenas, teniendo en cuenta los promedios de las distancias intramolecular de una manera realista, en lugar de suponerlos ajustados a una determinada función de distribución.

En el capítulo III se procede a la exposición de un procedimiento numérico de obtención de promedios de distancias intramoleculares para el polimetileno, basado en el método de Monte-Carlo de simulación de cadenas al azar.

El capítulo IV se dedica a la resolución por métodos numéricos de la ecuación de difusión, a partir de la cual se predicen diversas propiedades hidrodinámicas. A cada uno de los esquemas descritos en el capítulo II le corresponde una forma distinta de esta ecuación, modificada desde la original de Rouse-Zimm. Además, y desde ella se obtienen resultados teóricos de (η) para disoluciones de polimetileno, tanto con las teorías propuestas por nosotros como con otras modificaciones hechas a partir de los dos modelos básicos.

En el capítulo V se comparan los resultados para (η) , hallados en el capítulo anterior, con datos experimentales de polimetileno de bajo peso molecular (n-alcanos), en diversos disolventes. Asimismo, se calculan los valores teóricos para otras propiedades hidrodinámicas, como el módulo complejo intrínseco y el coeficiente de difusión, comparándose los de este último con valores experimentales.

El capítulo VI contiene la discusión tanto de los aspectos teóricos de los modelos propuestos, dentro del conjunto de las distintas teorías hidrodinámicas de polímeros, como de los resultados conseguidos con **estos** modelos.

El cálculo de propiedades hidrodinámicas para cadenas realistas, en las que se incluyen los parámetros estructurales de la molécula, ha sido abordado **recientemente** por Perico-Rossi (9) y por Iwata (10 y 11). En su cálculo, Perico-Rossi no siguen el esquema mecanoestadístico de la ecuación de difusión sino que, en su lugar, utilizan el método de Kirkwood-Riseman (8). A lo largo de nuestra exposición compararemos nuestros resultados de (η) con los obtenidos por estos últimos autores, poniendo de manifiesto la conexión entre ambos.

La cadena que estudia Iwata se basa en un modelo de isómeros rotacionales, que es en todo similar a la que aquí utilizamos. El cálculo de las propiedades de transporte lo realiza contando los modos elementales de movimiento, que pueden ocurrir en porciones localizadas de la cadena, y que son compatibles con sus parámetros estructurales. Llega a considerar trozos de hasta 14 carbonos en secuencia, en moléculas cíclicas, y, a partir de dichos modos elementales, obtiene (η) . La conclusión a la que llega es que los resultados son equivalentes a los del modelo de Rouse-Zimm, con tal de que no se consideren cizallas oscilatorias de frecuencia excesivamente alta. Estos resultados pueden, entonces, considerarse como una confirmación de que el esquema de Rouse-Zimm mantiene su validez, incluso cuando se combina con cadenas realistas, como es el caso de la teoría que hemos elaborado y describimos en esta Memoria.

CAPITULO I

DINAMICA DE POLIMEROS EN DISOLUCION.

El objeto de este capítulo es presentar un resumen de las diversas teorías que tratan del comportamiento hidrodinámico de cadenas poliméricas en disolución, describiendo especialmente aquellas que nos sirven de base en el capítulo siguiente para confeccionar el esquema teórico que utilizamos en nuestro estudio de moléculas de cadena corta (oligómeros) del presente trabajo.

La primera teoría que se aborda es la propuesta - por Kirkwood-Riseman (8) para la obtención de números límites de viscosidad de polímeros en disolución. Aunque su - esquema formal no coincide con el que será propuesto aquí, es interesante considerar las bases de partida, que van a ser comunes con las de otras teorías, así como el tratamiento del problema y las conclusiones, que pueden servir para orientación y comparación.

A continuación se describe con especial detenimiento la teoría de Rouse-Zimm (7), que representa la base conceptual dentro de la que discurrirá nuestro trabajo. Se enumeran las diversas aproximaciones implicadas en dicha teoría y las posibles consecuencias que tienen sobre los resultados finales. Además, se describen las mejoras o modificaciones - que se han introducido en la teoría de Rouse-Zimm, discutiendo la aportación de cada una de ellas a una mejor comprensión de la dinámica molecular.

1.1.- Teoría de Kirkwood-Riseman (8)

Su objeto es la predicción de propiedades de transporte de disoluciones macromoleculares, tales como el número límite de viscosidad $[\eta]$. Esta propiedad se define como

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} ((\eta - \eta_0)/\eta_0 c) , \quad (1.1)$$

Siendo η_0 la viscosidad del disolvente, η la de la disolución y c su concentración. Anteriores suposiciones teóricas (12) (13) (14) (15) afirmaban una proporcionalidad directa entre $[\eta]$ y el peso molecular del polímero (M). Sin embargo la ley que se observa experimentalmente es del tipo

$$[\eta] = K_{\eta} M^a , \quad (1.2)$$

donde K_{η} y a son dos constantes empíricas que dependen del sistema polímero-disolvente.

La discrepancia entre las teorías anteriores y la experimentación se debe a que aquellas no consideraban el hecho de la interacción hidrodinámica, es decir, de la perturbación causada por cada unidad repetitiva de la cadena sobre la interacción del disolvente con las demás.

El modelo hidrodinámico que Kirkwood y Riseman proponen tiene en cuenta esta perturbación, pudiéndose resumir de la siguiente manera:

Sea una molécula de polímero formada por $N+1$ unidades repetitivas inmersa en un fluido (disolvente) de peso molecular bajo. Cada una de estas unidades repetitivas constituye uno de los eslabones que componen la cadena molecular del polímero. Supongamos que el disolvente se encuentra en movimiento y se desplaza respecto de la macromolécula. El flujo o perfil de velocidad del disolvente se ve perturbado

por la presencia en su seno de los eslabones macromoleculares. Considerados como centros puntuales de resistencia, - cada uno de ellos ejerce una fuerza sobre el disolvente que es

$$\vec{F}_j = f (\vec{R}_j - \vec{v}_j'), \quad (1.3)$$

donde j es el eslabón considerado, f su constante de fricción (igual para todos los eslabones en el caso de un homopolímero), \vec{R}_j la velocidad del fluido en el punto ocupado por el eslabón, y \vec{v}_j' la velocidad que tendría el fluido en dicho punto si no estuviera el eslabón. Todos los vectores están referidos a unos ejes coordenados fijos, coincidiendo el eje x con la dirección del flujo al que se somete la disolución (Figura 1.1) que se supone proporcional a la coordenada z , es decir

$$v_{xj} = \kappa z_j \quad (1.4)$$

$$v_{yj} = v_{zj} = 0 \quad , \quad (1.5)$$

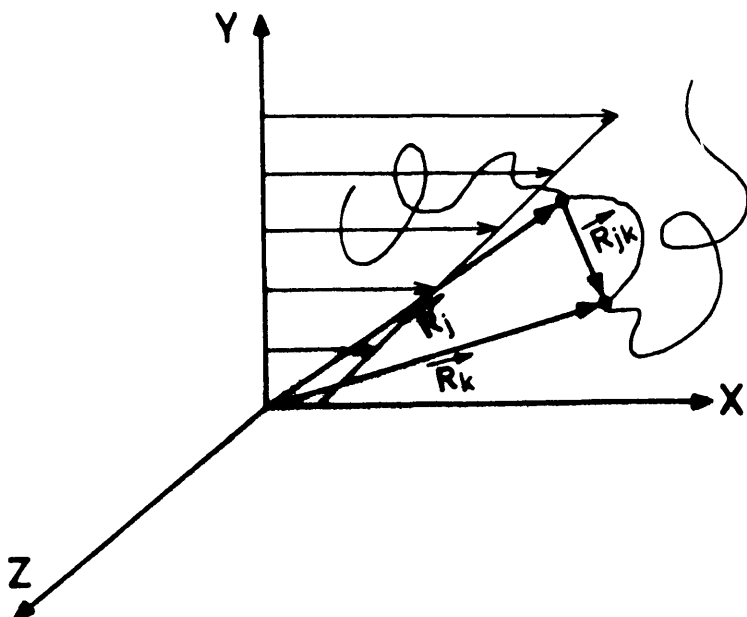


FIGURA 1.1

Siendo κ la constante de proporcionalidad. \vec{v}_j debe incluir todas las perturbaciones motivadas por la presencia del resto de los eslabones. Si se considera uno de ellos, k , la perturbación que origina en el punto en el que se encuentra otro, j , se puede expresar, según Oseen como (16)

$$\vec{v}_{jk} = \bar{T}_{jk} \vec{F}_k, \quad (1.6)$$

donde \bar{T}_{jk} es un tensor definido por

$$\bar{T}_{jk} = (1/8\pi\eta_0 |\vec{R}_{jk}|) \left(\bar{1} + \frac{\vec{R}_{jk} \vec{R}_{jk}}{|\vec{R}_{jk}|^2} \right), \quad (1.7)$$

Siendo \vec{R}_{jk} el vector que une los puntos que ocupan los eslabones j y k . Por tanto a partir de las ecuaciones (1.3) y (1.6) se obtiene

$$\vec{F}_j = f (\vec{R}_j - \vec{v}_j) - f \sum_{j \neq k}^{N+1} \bar{T}_{jk} \vec{F}_k, \quad (1.8)$$

donde \vec{v}_j es la velocidad del fluido en ausencia de polímero tomada en el punto que de hecho ocupa el eslabón j .

En orden a obtener el número límite de viscosidad y siguiendo el método de Burgers (16), se suman todas las contribuciones medias de las moléculas de soluto que se encuentran entre los planos paralelos que se supone delimitan el flujo de la disolución.

Esto lleva al siguiente resultado

$$(\eta) = - (N_A / M \eta_0 \kappa) \sum_{k=1}^{N+1} \langle z_k F_{xk} \rangle, \quad (1.9)$$

donde F_{xk} es la componente x del vector \vec{F}_k y N_A es el número de Avogadro. $\langle W \rangle$ significará, a partir de aquí, el promedio de la magnitud W sobre todas las posibles configuraciones de la cadena.

A partir de la ecuación (1.8) se llega a

$$\langle \mathbf{z}_j \mathbf{F}_{\mathbf{xk}} \rangle = -\frac{1}{2} f_{\kappa} \langle \mathbf{z}_j \mathbf{z}_k \rangle - f \sum_{i=1}^{N+1} \langle (\bar{\mathbf{T}}_{ki} \vec{\mathbf{F}}_k) \vec{\mathbf{e}}_x \mathbf{z}_j \rangle, \quad (1.10)$$

donde $\vec{\mathbf{e}}_x$ es un vector unitario dirigido según el eje X.
Aproximando,

$$\langle (\bar{\mathbf{T}}_{ki} \vec{\mathbf{F}}_k) \vec{\mathbf{e}}_x \mathbf{z}_j \rangle = \langle (\langle \bar{\mathbf{T}}_{ki} \rangle \vec{\mathbf{F}}_k) \vec{\mathbf{e}}_x \mathbf{z}_j \rangle, \quad (1.11)$$

$\langle \bar{\mathbf{T}}_{ji} \rangle$ se puede obtener desde la ecuación (1.7) promediando sobre todas las configuraciones, con lo que resulta

$$\langle \bar{\mathbf{T}}_{ki} \rangle = (1/6\pi\eta_0) \langle 1/R_{ik} \rangle. \quad (1.12)$$

Además, si $\kappa \rightarrow 0$, puede suponerse que la función de distribución de distancias intramoleculares del polímero no se ha alterado por la presencia del flujo.

Con todo ello, la ecuación (1.10) se transforma en

$$\tilde{\phi}_{jk} = \frac{1}{6} \langle \vec{\mathbf{S}}_j \vec{\mathbf{S}}_k \rangle - (f/6\pi\eta_0) \sum_{i=1}^{N+1} \langle 1/R_{ik} \rangle \tilde{\phi}_{ji}, \quad (1.13)$$

siendo

$$\tilde{\phi}_{jk} = -\frac{1}{f\kappa} \langle \mathbf{F}_{\mathbf{xk}} \mathbf{z}_j \rangle. \quad (1.14)$$

$\vec{\mathbf{S}}_j$ y $\vec{\mathbf{S}}_k$ son los vectores que unen el centro de masas de la cadena con los eslabones j y k.

Entonces, se puede expresar

$$(\eta) = (6N_A \pi b \tilde{\lambda} / M) \sum_{k=1}^{N+1} \tilde{\phi}_{kk}, \quad (1.15)$$

donde

$$\tilde{\lambda} = f / 6\pi\eta_0 b \quad . \quad (1.16)$$

La magnitud b , introducida en este punto, es la - distancia entre dos eslabones consecutivos de la cadena.

La ecuación (1.13) se simplifica cuando $N+1$ es un número alto, ya que, en ese caso, es posible transformar la sumatoria en integral y los índices en variables continuas con lo que dicha expresión se convierte en una ecuación integro-diferencial. Su resolución implica la obtención de los - promedios de distancias intramoleculares contenidos en ϕ_{kk} (ecuación 1.13), para lo que la teoría supone una forma determinada de la función de distribución. Si se toma el modelo de cadena al azar, dicha función de distribución es gaussiana, lo que significa que se cumplen las relaciones

$$\langle r^2 \rangle = Nb^2 \quad (1.17)$$

$$\langle R_{jk}^2 \rangle = |j-k|b^2 \quad (1.18)$$

y

$$\langle R_{jk}^{-1} \rangle = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} |j-k|^{-1/2} b^{-1} \quad , \quad (1.19)$$

para valores de N suficientemente altos. $\langle r^2 \rangle$ es la distancia extremo a extremo cuadrática media ($\langle r^2 \rangle = \langle R_{1,N+1}^2 \rangle$).

Las soluciones de la ecuación integro-diferencial dependen del parámetro

$$\tilde{\lambda} N^{1/2} = f N^{1/2} / 6\pi\eta_0 b \quad , \quad (1.20)$$

y con ellas, es posible calcular $\langle \eta \rangle$, obteniéndose una ley de variación con M coincidente con la ecuación empírica (1.2). Así,

$$[\eta] = K_{\eta} M \quad \text{para} \quad \tilde{\lambda} N^{1/2} \rightarrow 0 \quad (1.21)$$

y

$$[\eta] = K_{\eta} M^{0,5} \quad \text{para} \quad \tilde{\lambda} N^{1/2} \rightarrow \infty, \quad (1.22)$$

permaneciendo el parámetro a entre los límites 0,5 y 1 para valores intermedios de $\tilde{\lambda} N^{1/2}$.

Naturalmente, en el límite de valores altos de N , $\tilde{\lambda} N^{1/2} \rightarrow \infty$ por lo que la ecuación (1.22) debe considerarse como el resultado más correcto para polímeros de peso molecular alto.

Este resultado coincide con lo que experimentalmente se obtiene para polímeros en condiciones θ . En estas condiciones, la estadística configuracional sigue la distribución gaussiana, ajustándose a una de las aproximaciones que se introdujeron en el modelo, como ya se ha visto.

Es de señalar que la magnitud $\tilde{\lambda} N^{1/2}$ representa la interacción hidrodinámica, es decir el grado de perturbación del disolvente en el punto que ocupa un eslabón, debido a la presencia del resto de los eslabones de la cadena. Le corresponde el valor $\tilde{\lambda} N^{1/2} = 0$ cuando la interacción hidrodinámica es nula (con lo que se reproduce el resultado encontrado por las teorías anteriores que ignoraban dicha interacción), y el valor $\tilde{\lambda} N^{1/2} \rightarrow \infty$ cuando la cadena se comporta como impermeable, caso más frecuente en el estudio de macromoléculas de alto número de eslabones.

1.2.- Teoría de Rouse-Zimm.

El tratamiento de Kirkwood-Riseman da resultados útiles, pero presenta el grave inconveniente de no proporcionar una descripción del movimiento de la molécula. Además, no considera las fuerzas resultantes del movimiento

Browniano al que se encuentra sometido el polímero. Estas fuerzas adicionales pueden expresarse en sus tres componentes según (17) (18),

$$F'_{xj} = - KT \partial \ln \psi / \partial X_j \quad (1.23,a)$$

$$F'_{yj} = - KT \partial \ln \psi / \partial Y_j \quad (1.23,b)$$

$$F'_{zj} = - KT \partial \ln \psi / \partial Z_j \quad , \quad (1.23,c)$$

donde X_j , Y_j y Z_j son los componentes del vector posición del eslabón j , de acuerdo con el sistema considerado descrito en la sección anterior, K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta; $\psi(X_1, Y_1, Z_1 \dots X_{N+1}, Y_{N+1}, Z_{N+1})$ es una función de distribución que multiplicada por el elemento de volumen generalizado, representa la probabilidad de encontrar cada eslabón j del polímero en un entorno diferencial del punto (X_j, Y_j, Z_j) .

Por todo ello, una teoría capaz de proporcionar información sobre el movimiento del polímero, de forma que con esta información se puedan calcular propiedades físicas de la disolución, será más completa que la expuesta anteriormente. En este sentido Rouse (5) y Bueche (6) adoptaron un modelo molecular adecuado para ello, que posteriormente Zimm (7) perfeccionó matemáticamente.

a) Esquema teórico

Se supone, como en la teoría de Kirkwood-Riseman, una molécula de polímero en un disolvente sometido a flujo. Se consideran N segmentos idénticos que unen a $N+1$ eslabones. Estos segmentos son ficticios y cada uno de ellos se supone que contiene un número apropiado de unidades monoméricas del polímero, de tal manera que la distancia entre los dos extremos del segmento presente una distribución estadística gaussiana, es decir que

$$W(l) = a' \exp(-3l^2)/2b^2, \quad (1.24)$$

siendo $W(l)dl$ la probabilidad de que el segmento, en una configuración dada, tenga una longitud real comprendida entre l y $l+dl$; b es el valor más probable y a' es una constante de normalización.

Estos segmentos ejercen unas determinadas fuerzas sobre los eslabones que unen; como consecuencia de la distribución de longitudes (ecuación 1.24), cada uno de los segmentos equivale a un oscilador (Figura 1.2). En efecto, la distribución estadística de la longitud de un oscilador que sigue la ley de Hooke es

$$W(l) = a'' \exp(-ql^2/2), \quad (1.25)$$

siendo q la constante de fuerza del oscilador y a'' una cons-

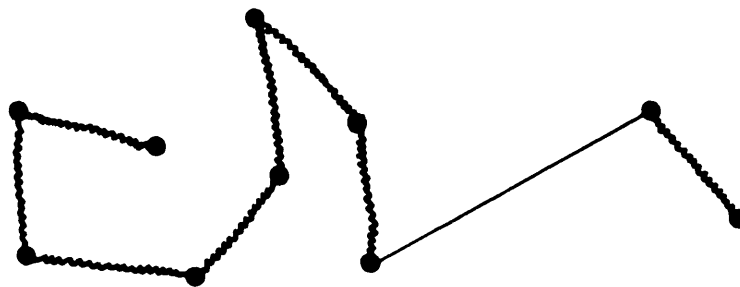


FIGURA 1.2

tante. Si se comparan las expresiones (1.24) y (1.25) se obtiene que

$$q = 3 KT/b^2 \quad (1.26)$$

Por tanto la fuerza que ejercerá el eslabón $j-1$ sobre el j a través del segmento que los une es

$$-(3KT/b^2) \vec{R}_{j,j-1} \quad (1.27)$$

Una vez establecido ésto, se tiene una descripción completa de las fuerzas internas de la cadena que intervienen en el sistema y que representamos mediante las ecuaciones (1.23) y (1.27). Particularizando para la componente x

$$F_{x1} = -KT \partial \ln \Psi / \partial X_1 - (3KT/b^2) (X_1 - X_2) \quad (1.28, a)$$

$$F_{xj} = -KT \partial \ln \Psi / \partial X_j - (3KT/b^2) (-X_{j-1} + 2X_j - X_{j+1}) \quad (1.28, b)$$

($1 < j < N+1$)

$$F_{x, N+1} = -KT \partial \ln \Psi / \partial X_{N+1} - (3KT/b^2) (X_{N+1} - X_N) \quad (1.28, c)$$

Para obtener la velocidad del fluido en el punto que ocupa el eslabón j , se introduce la constante de fricción del eslabón y el tensor de Oseen de la misma manera que se hacía en la teoría de Kirkwood-Riseman, es decir a través de las ecuaciones (1.3) y (1.6). Con ellas y con la (1.28, b) se llega a

$$\dot{X}_j = v_{xj} - D \partial \ln \Psi / \partial X_j - \sigma (-X_{j-1} + 2X_j - X_{j+1}) - \sigma \sum_{k \neq j}^{N+1} T_{jk} (D \partial \ln \Psi / \partial X_k + \sigma (-X_{k-1} + 2X_k - X_{k+1})) \quad (1.29)$$

para $1 < j < N+1$, siendo

$$D = KT/f \quad (1.30)$$

$$\sigma = 3KT/b^2f \quad (1.31)$$

para $j=1, j=N+1$, se obtienen ecuaciones ligeramente modifi
cadas en relación con (1.29) al intervenir (1.28,a) o (1.28,c)
en lugar de (1.28,b).

La ecuación (1.29) se puede expresar generaliza-
da a todos los eslabones adoptando una notación matricial.
Así, resulta

$$\partial \vec{X} / \partial t = \vec{v}_x - D \bar{H} (\partial / \partial \vec{X}) \ln \Psi - \sigma \bar{H} \bar{A} \vec{X} \quad , \quad (1.32)$$

siendo

$$\vec{X} \equiv \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{N+1} \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

$$\bar{A} \equiv \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.34)$$

$$\bar{H} \equiv \begin{cases} H_{jk} = 1 ; j = k \\ H_{jk} = f T_{jk} ; j \neq k \end{cases} \quad (1.35)$$

$$\partial / \partial \vec{X} \equiv \begin{pmatrix} \partial / \partial x_1 \\ \partial / \partial x_2 \\ \vdots \\ \partial / \partial x_{N+1} \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

A través de la ecuación de continuidad de ψ

$$\partial\psi/\partial t = -\text{div } \psi [(\partial\vec{X}/\partial t) + (\partial\vec{Y}/\partial t) + (\partial\vec{Z}/\partial t)] \quad , \quad (1.37)$$

donde t es el tiempo, siendo el operador divergencia

$$\text{div} \equiv (\partial/\partial\vec{X})^T + (\partial/\partial\vec{Y})^T + (\partial/\partial\vec{Z})^T \quad (1.38)$$

se llega a la siguiente ecuación diferencial lineal de segundo orden

$$\begin{aligned} \partial\psi/\partial t = \sum_{u=X,Y,Z} & \left[-(\partial\psi/\partial\vec{u})^T \vec{v}_u - \psi (\partial/\partial\vec{u})^T \vec{v}_u + \right. \\ & D(\partial/\partial\vec{u})^T \bar{H}(\partial\psi/\partial\vec{u}) + \sigma (\partial\psi/\partial\vec{u})^T \bar{H}\bar{A} \vec{u} + \\ & \left. \sigma\psi (\partial/\partial\vec{u})^T \bar{H}\bar{A} \vec{u} \right] \quad , \quad (1.39) \end{aligned}$$

La resolución de la ecuación (1.39) se facilita si se consigue hacer una transformación a coordenadas normales tal que diagonalice a las formas cuadráticas presentes en ella.

El paso de esta ecuación a coordenadas normales fué llevado a cabo por Zimm (7) diagonalizando el tensor $\bar{H}\bar{A}$,

$$\bar{H}\bar{A} \vec{a}_k = \lambda_k \vec{a}_k \quad , \quad (1.40)$$

$$\bar{Q}^{-1} \bar{H}\bar{A} \bar{Q} = \bar{\Lambda} \quad , \quad (1.41)$$

estando \bar{Q} formada por $N+1$ columnas que corresponden a los $N+1$ vectores propios \vec{a}_k . $\bar{\Lambda}$ es la matriz diagonal cuyos términos no nulos son los valores propios λ_k .

Además se obtiene que

$$\bar{Q}^T \bar{A} \bar{Q} = \bar{M} \quad , \quad (1.42)$$

donde \bar{M} es una matriz diagonal de elementos no nulos μ_k y

$$\bar{Q}^{-1} \bar{H} \bar{Q}^{-1T} = \bar{N} \quad (1.43)$$

donde \bar{N} es una matriz diagonal de elementos no nulos ν_k .

Es de hacer notar que μ_k y ν_k no tienen por qué ser los valores propios de \bar{A} y \bar{H} , ya que las transformaciones descritas en (1.42) y (1.43) no son de similitud.

Ahora es posible simplificar la ecuación (1.39) a través de las transformaciones

$$\vec{X} = \bar{Q} \vec{\xi} \quad (1.44, a)$$

$$\vec{Y} = \bar{Q} \vec{\eta} \quad (1.44, b)$$

$$\vec{Z} = \bar{Q} \vec{\zeta} \quad (1.44, c)$$

y

$$\partial/\partial \vec{X} = \bar{Q}^{-1T} \cdot \partial/\partial \vec{\xi} \quad (1.45, a)$$

$$\partial/\partial \vec{Y} = \bar{Q}^{-1T} \cdot \partial/\partial \vec{\eta} \quad (1.45, b)$$

$$\partial/\partial \vec{Z} = \bar{Q}^{-1T} \cdot \partial/\partial \vec{\zeta} \quad (1.45, c)$$

Si suponemos que el flujo laminar es oscilatorio

$$\kappa = \kappa_0 \exp(i\omega t) \quad (1.46)$$

teniendo κ el mismo significado que en la ecuación (1.4) y siendo ω la frecuencia de oscilación. A partir de las ecuaciones (1.41) a (1.45) se puede transformar la ecuación (1.39) en

$$\begin{aligned} \partial \Psi / \partial t = & - \kappa \vec{\zeta}^T (\partial \Psi / \partial \vec{\xi}) + \sum_{u=\xi, \eta, \zeta} \sum_{k=1}^{N+1} \left(D \nu_k \partial^2 \Psi / \partial u_k^2 + \right. \\ & \left. \sigma \lambda_k (u_k \partial \Psi / \partial u_k + \Psi) \right) \end{aligned} \quad (1.47)$$

con lo que es posible obtener Ψ y resolver el problema físico planteado.

b) Propiedades físicas predictibles con la teoría.

La ecuación (1.47) se puede resolver desarrollando Ψ en potencias de κ . Sin embargo, para la descripción de - propiedades hidrodinámicas, ópticas o eléctricas, de la disolución, no es necesario conocer Ψ , sino el valor de ciertas integrales en las que Ψ interviene y que pueden evaluarse sin el cálculo directo de la función de distribución.

Así, por ejemplo, el número límite de la viscosidad se puede expresar, de acuerdo con la ecuación (1.9), en función del promedio

$$\sum_{k=1}^{N+1} \langle Z_k F_{xk} \rangle \quad .$$

Haciendo una transformación a coordenadas normales, resulta

$$\sum_{k=1}^{N+1} \langle Z_k F_{xk} \rangle = - (KT\sigma/D) \sum_{k=1}^N \mu_k J \int \Psi \xi_k \zeta_k d\xi_1 \dots d\zeta_{N+1} \quad , \quad (1.48)$$

donde

$$J^{-1} = \int \Psi d\xi_1 \dots d\zeta_{N+1} \quad . \quad (1.49)$$

Con ayuda de la integración por partes, se llega al resultado

$$J \int \xi_k \zeta_k d\xi_1 \dots d\zeta_{N+1} = \kappa D / \mu_k \sigma (2\sigma \lambda_k + i\omega) \quad , \quad (1.50)$$

y a partir de las ecuaciones (1.30), (1.31), (1.48) y (1.50) se obtiene

$$(\eta) = (N_A b^2 f / 6M\eta_0) \sum_{k=1}^N 1/\lambda_k (1+i\omega\tau_k) \quad , \quad (1.51)$$

siendo τ_k el tiempo de relajación de la cadena correspondiente al valor propio λ_k , y que está definido como

$$\tau_k = 1/2\sigma\lambda_k \quad . \quad (1.52)$$

De igual manera es posible, a partir de los valores propios λ_k , conseguir expresiones teóricas de otras propiedades de la disolución.

Así, como otras propiedades hidrodinámicas pueden figurar las partes real e imaginaria del módulo intrínseco complejo, que describe la tensión de cizalla que se produce en el plano xy debido al flujo, definido como (19), (20)

$$(G_R^*) = \lim_{c \rightarrow 0} (M/cRT) G^* \quad , \quad (1.53)$$

siendo R la constante de los gases, y

$$G^* = G' + i G'' \quad , \quad (1.54)$$

$$\sigma_{xy} = G' a \sin \omega t + G'' a \cos \omega t \quad , \quad (1.55)$$

siendo a una constante y σ_{xy} dicha tensión de cizalla. Entonces,

$$(G_R^*) = (G_R') + i (G_R'') \quad . \quad (1.56)$$

(G_R^*) se puede obtener a partir de los valores propios de $\bar{H}\bar{A}$, ya que resulta (21), (22)

$$(G_R') = \sum_{k=1}^N \omega_R^2 (\lambda_1/\lambda_k)^2 / (1 + \omega_R^2 (\lambda_1/\lambda_k)^2) \quad (1.57)$$

$$(G_R'') = \sum_{k=1}^N \omega_R (\lambda_1/\lambda_k) / (1 + \omega_R^2 (\lambda_1/\lambda_k)^2) \quad , \quad (1.58)$$

siendo

$$\omega_R = \omega \tau_1 \quad . \quad (1.59)$$

Las propiedades ópticas de la disolución vienen regidas por el tensor de polarizabilidad \bar{r} (23). El ángulo menor que forman los ejes del tensor con el eje coordinado x , que representa el flujo hidrodinámico de la disolución, es lo que se define como ángulo de extinción χ .

Conociendo los valores propios λ_k se puede predecir su valor según (7), (24)

$$\tan^2 \chi = (N_A K T / \kappa \eta_0 M(\eta)) \left(\sum_{k=1}^N \lambda_k^{-1} \right) / \sum_{k=1}^N \lambda_k^{-2} \quad (1.60)$$

Otra magnitud derivable del esquema teórico propuesto es el momento eléctrico por unidad de campo eléctrico y por molécula, p , que es (25)

$$p = \frac{\mu \langle X_{N+1} - X_1 \rangle}{E} \quad (1.61)$$

donde μ es la constante dieléctrica de la disolución y E el campo eléctrico aplicado. Se puede deducir (7), que

$$p = (\mu^2 b^2 / 3KT) \sum_{k=1}^N (Q_{N+1,k} - Q_{1,k})^2 / \mu_k (1 + i\omega / \sigma \lambda_k), \quad (1.62)$$

siendo naturalmente,

$$Q_{N+1,k} - Q_{1,k} = (a_{N+1})_k - (a_1)_k \quad (1.63)$$

a_{N+1} y a_1 son las componentes $N+1$ y 1 del vector propio \vec{a}_k de $\bar{H}\bar{A}$.

c) Resolución de la ecuación de valores propios

Según lo hasta ahora dicho, para obtener una descripción completa del movimiento del polímero en el seno de la disolución, así como para conseguir valores teóricos de diversas propiedades de ésta, es necesario calcular los valores propios de la ecuación (1.40). En la teoría general de Rouse-Zimm este cálculo va acompañado de una serie de aproximaciones (7), (16) que, como se verá a continuación son de igual naturaleza a las que se hicieron para resolver la ecuación (1.10) en la teoría de Kirkwood-Riseman.

En primer lugar es preciso suponer un valor promedio para \bar{H} ya que es muy complicado promediar sobre todas las configuraciones después de obtener los valores propios. Por tanto \bar{H} quedará como función de los promedios intramoleculares de la cadena de acuerdo con las ecuaciones (1.12) y (1.35).

Además se supone un valor grande para N . Con esta condición se pueden representar los valores propios a través de una función continua,

$$\alpha_k = (2/N)^{1/2} \alpha(s_k) \quad , \quad (1.64)$$

donde

$$s_k = (2k/N) - 1 \quad . \quad (1.65)$$

Entonces es posible transformar los operadores matriciales en operadores integrales, lo que lleva a la ecuación

$$\alpha''(s_i) + h \int_{-1}^1 \alpha''(s_j) (|s_i - s_j|)^{-1/2} ds_j = (-N^2/4) \lambda \alpha(s_i) \quad , \quad (1.66)$$

siendo

$$h = f N^{1/2} / (12\pi^3)^{1/2} \eta_0 b \quad , \quad (1.67)$$

$$s_i = (2i/N) - 1 \quad (1.68)$$

$$s_j = (2j/N) - 1 \quad (1.69)$$

y debiendo cumplirse las condiciones de contorno

$$\alpha'(\pm 1) = 0 \quad . \quad (1.70)$$

Para llegar a la ecuación (1.66) es preciso suponer que los promedios recíprocos que se introducen en \bar{H} , son los calculados siguiendo la estadística gaussiana, de acuerdo con la ecuación (1.19).

Se puede apreciar que h es dimensionalmente semejante al parámetro $\tilde{\lambda} N^{1/2}$, definido en la teoría de Kirkwood-Riseman, que según se vió representaba a la interacción hidrodinámica. En efecto, es inmediata la relación entre ambos parámetros,

$$\tilde{\lambda} N^{1/2} = \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/2} h \quad (1.71)$$

y, de igual manera que se hizo en la citada teoría, se estudian especialmente los casos de interacción hidrodinámica nula o total. Así, si $h \rightarrow 0$, los valores de λ obtenidos a partir de la ecuación (1.66) tienden a

$$\lambda_k = \pi^2 k^2 / N^2 \quad (K=0, 1 \dots N), \quad (1.72)$$

mientras que las funciones propias son

$$\alpha_k(s) = \cos(\pi ks/2) \quad \text{si } k \text{ es par} \quad (1.73, a)$$

$$\alpha_k(s) = \sin(\pi ks/2) \quad \text{si } k \text{ es impar} \quad (1.73, b)$$

Con vistas a obtener el número límite de viscosidad, según la ecuación (1.51), es preciso evaluar la suma de los inversos de los valores propios, lo que se consigue asimilando esta suma a la función zeta de Reimann, resultando

$$\sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^{-1} = N^2/6, \quad (1.74)$$

con lo que en el caso de un fluido con flujo no oscilatorio ($\omega=0$), se obtiene

$$(\eta) = N_A N^2 b^2 f / 36 M \eta_0 \quad (1.75)$$

Como M es directamente proporcional a N y el resto de las magnitudes que intervienen en el segundo miembro de la ecuación (1.75) no dependen de N , se puede dar como

resultado, en este caso, la proporcionalidad directa entre (η) y el peso molecular, es decir la ecuación (1.21).

Sin embargo el caso de mayor interés es el que corresponde a $h \rightarrow 0$, es decir de completa interacción hidrodinámica. Para él se sigue un método variacional, que incluye el desarrollo de α en serie de Fourier (26) con lo que resulta

$$\lambda'_k = \frac{\pi}{2} c'(k) - 8\pi \sum_m \left(s'(1) - s'(k) \right)^2 / \left((1/k - k/1)^2 (c'(1) - c'(k)) \right), \quad (1.76)$$

siendo

$$\lambda'_k = (N^2/4h) \lambda_k \quad (1.77)$$

$$l = 2m-1 \quad \text{para } k \text{ impar} \quad (1.78, a)$$

$$l = 2m-2 \quad \text{para } k \text{ par} \quad , \quad (1.78, b)$$

teniendo en cuenta las condiciones restrictivas $l \neq k$, $l \neq 0$, y siendo

$$c'(n) = n^{1/2} \left(2\pi n c(\pi n) - s(\pi n) \right) \quad (1.79, a)$$

$$s'(n) = n^{1/2} s(\pi n) \quad (1.79, b)$$

$s(x)$ y $c(x)$ se definen como las integrales de Fresnel

$$s(x) = (2\pi)^{-1/2} \int_0^x t^{-1/2} \sin t \, dt \quad (1.80, a)$$

$$c(x) = (2\pi)^{-1/2} \int_0^x t^{-1/2} \cos t \, dt \quad , \quad (1.80, b)$$

siendo x y t dos variables reales.

A partir de la ecuación (1.76) se obtiene el siguiente resultado numérico

$$\sum_{k=1}^{\infty} \lambda'_k = 0,586 \quad (1.81)$$

Por tanto, y utilizando la ecuación (1.51) con $\omega = 0$, se llega a

$$[\eta] \text{ (c.c.gr.)} = 2,84 \cdot 10^{23} b^3 N^{3/2} / M \quad . \quad (1.82)$$

Se puede comprobar que en este caso existe una proporcionalidad entre $[\eta]$ y $M^{1/2}$, es decir la misma que la obtenida en la teoría de Kirkwood-Riseman para $\lambda N^{1/2} \rightarrow \infty$, en la ecuación (1.22). Si se define

$$\Phi = M [\eta] / (b N^{1/2})^3 \quad , \quad (1.83)$$

se obtiene el resultado

$$\Phi = 2,84 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1}) \quad . \quad (1.84)$$

Es de señalar que Φ tiene aquí el mismo sentido físico que la constante de Flory, definida (27) como constante empírica mediante

$$\Phi = M [\eta] / \langle r^2 \rangle^{3/2} \quad , \quad (1.85)$$

lo que se comprueba sustituyendo $\langle r^2 \rangle$ en (1.85) por la expresión correspondiente a una cadena que sigue la estadística gaussiana (ecuación 1.17).

En resumen, se puede llegar a la conclusión de que la teoría de Rouse-Zimm proporciona en los casos límites de interacción hidrodinámica nula y total, resultados idénticos a los de Kirkwood-Riseman para números límite de viscosidad.

d) Aproximaciones realizadas.

Como se ha visto a lo largo de la exposición, las aproximaciones impuestas para la simplificación matemática del problema son las mismas que las que se llevan a cabo en el modelo de Kirkwood-Riseman, es decir:

1a) Promedio previo del tensor de Oseen,

ya que $\langle n \rangle$ se debe calcular a través del promedio $\sum_{j=1}^{N+1} \langle Z_j F_{xj} \rangle$, y al evaluarlo se ha supuesto un valor medio para la matriz \bar{H} , en lugar de haberse realizado todo el proceso matemático con un \bar{H} genérico y después promediar, como hubiera sido más correcto hacer.

2a) Configuración macromolecular de cadena al azar,

que va implícita al considerar segmentos de cadena que siguen dicha estadística e independientes entre sí, por lo que toda la cadena lógicamente también la seguirá. Además, se hace uso explícito de la estadística gaussiana al introducir los promedios recíprocos que aparecen en la matriz \bar{H} , expresándolos a través de la ecuación (1.19), para obtener la ecuación (1.66).

3a) Límite de pesos moleculares altos.

Esto equivale a considerar $N+1 \gg 1$, lo que, como en la teoría de Kirkwood-Riseman, permite pasar de ecuaciones matriciales a ecuaciones integro-diferenciales más sencillas de resolver.

Todas estas aproximaciones, así como otras cuestiones surgidas de la formulación del modelo, van a ser discutidas en el siguiente apartado en el que se consideren las distintas mejoras y modificaciones que se han propuesto a esta teoría.

1.3.- Teorías derivadas de la de Rouse-Zimm.

Como se ha comprobado en el anterior apartado, la teoría de Rouse-Zimm representa una buena base de partida para el estudio de la dinámica de cadenas macromoleculares en disolución. Sin embargo contiene una serie de apro

ximaciones que diversos autores han tratado posteriormente de mejorar. A continuación se exponen las aportaciones más importantes en este sentido que se han descrito en la bibliografía.

a) Interacción hidrodinámica parcial.

El primer problema que se planteó fué el de obtener valores propios para interacción hidrodinámica parcial, es decir para $0 < h < \infty$, lo que se reduce a la resolución de la ecuación (1.66), para valores finitos de h . Para ello se han seguido dos caminos distintos, según se verá seguidamente.

Hearst (28) aproxima los valores propios resultantes de (1.66) a una combinación (suma) de dos términos, uno de los cuales representa la contribución de una interacción hidrodinámica nula, y el otro la contribución propia de una cadena impermeable. Así

$$\lambda_k = \frac{\pi^2}{N^2} \left(k^2 + \frac{4h\lambda'_k}{\pi^2} \right) \quad , \quad (1.86)$$

donde λ'_k son los valores propios calculados por Zimm para $h \rightarrow \infty$

Con ello se consigue el siguiente resultado para el número límite de viscosidad, si $\omega = 0$

$$(\eta) = (N_A b^3 N^{3/2} / (12\pi)^{1/2} M) h' F(h') \quad , \quad (1.87)$$

siendo

$$h' = 2h \quad , \quad (1.88)$$

$$F(h') = \frac{N^2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^{-1} \quad , \quad (1.89)$$

con los λ_k calculados a partir de la ecuación (1.86).

$h'F(h')$ es por tanto una función tabulada que posee el valor 0 para $h'=0$ y el valor 2,87 para $h' \rightarrow \infty$.

Por tanto para cadena impermeable se obtiene, desde (1.83) y (1.87)

$$\phi = 2,87N_A/(12\pi)^{1/2} = 2,82 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1}) , \quad (1.90)$$

que practicamente coincide con el valor obtenido por Zimm.

Se puede decir que los resultados provenientes de la ecuación (1.87) son semejantes a los obtenidos para (η) en función de $\tilde{\lambda}N^{1/2}$ por Kirkwood-Riseman, teniendo en cuenta la relación (1.71), si bien se diferencian de ellos ligeramente, debido a que se utiliza un método de cálculo distinto.

Tschoegl (21) utiliza para hallar los valores propios (λ_k) , en función de h , la transformación de la ecuación integro-diferencial (1.66) en un sistema de ecuaciones lineales homogéneas, según el método de Zimm (26), y resuelve este sistema tratando la interacción hidrodinámica como una perturbación. En la resolución tiene en cuenta hasta términos de segundo orden en la perturbación.

De esta manera se llega a la expresión

$$\lambda_k'' = k^2 + (2h/\pi)c'(k) - \left(\frac{8h}{\pi}\right)^2 \sum_m \{s'(1) - s'(k)\}^2 (1/k - k/1)^2 / \{ (1^2 - k^2) + (2h/\pi)(c'(1) - c'(k)) \} , \quad (1.91)$$

donde

$$\lambda_k'' = (N^2/\pi^2)\lambda_k \quad . \quad (1.92)$$

$c'(n)$ y $s'(n)$ tienen el sentido expuesto en las ecuaciones (1.79,a) y (1.79,b).

Para valores de k altos se puede emplear el resul
tado asintótico

$$\lambda_k^n = k^2 + (2h/\pi)k^{1/2}(\pi k - 0,5) \quad , \quad (1.93)$$

Ahora es posible tabular valores de ϕ frente a h , ya que a partir de las ecuaciones (1.51) y (1.83) se puede poner, - para $\omega = 0$.

$$\phi(h) = N_A \left(\frac{\pi^3}{3}\right)^{1/2} \frac{h}{N^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_k} \quad . \quad (1.94)$$

Los valores límites para $\phi(h)$ resultan ser

$$\phi(h) = 0; \quad h = 0 \quad (1.95,a)$$

$$\phi(h) = 2,84 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1}) \quad ; \quad h \rightarrow \infty \quad . \quad (1.95,b)$$

Esta tabulación puede compararse con la hecha - por Hearst, viendo que se llega en ambos casos a resultados semejantes.

Por tanto se ha conseguido evaluar los valores - propios de la ecuación (1.66) en función de h , obteniéndose así una descripción bastante aproximada de la variación de varias propiedades de la disolución frente a la interac
ción hidrodinámica.

b) Teoría de Pyun-Fixman (24)

Representa una modificación respecto a la de Rou-
se-Zimna en la versión de Hearst (28), basada en los dos -
puntos siguientes:

- 1) Consideración del volumen excluido de la cadena.
- 2) No efectuar promedio previo del tensor de Oseen.

La introducción de estos puntos en la teoría de Rouse-Zimm la realizan de forma aproximada, como es natural, teniendo que conformarse con describir el efecto de volumen excluido de forma muy simplista y tratando la ecuación de difusión mediante un método de perturbaciones al renunciar a un tensor de Oseen previamente promediado.

Con respecto al primer punto es necesario señalar que el problema del volumen excluido se presenta en todos los casos en los que la temperatura a la que esté la disolución no sea la llamada "temperatura θ " (27). Este efecto de volumen excluido corresponde a la existencia de interacciones entre las distintas unidades monoméricas del mismo polímero que aún estando separadas entre sí a lo largo del contorno del esqueleto de la cadena, se encuentran próximas en el espacio. Las interacciones intramoleculares de este tipo se denominan de "largo alcance" para distinguirlas de las de "corto alcance" producidas entre eslabones que son vecinos o que se encuentra próximos en el esqueleto de la cadena. Las interacciones de largo alcance producen como efecto una desviación de las dimensiones intramoleculares respecto a las correspondientes a una distribución estadística gaussiana.

Pyun y Fixman (24) introducen el volumen excluido como una fuerza adicional que se superpone a las fuerzas elásticas que representan a los osciladores en el modelo de Rouse-Zimm. Las nuevas constantes de fuerza se representan como

$$q' = 3kT/b'^2 \quad , \quad (1.96)$$

donde

$$b' = b\alpha \quad , \quad (1.97)$$

siendo α el coeficiente de expansión de la cadena, es decir

$$\alpha^2 = \langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0 \quad , \quad (1.98)$$

donde $\langle r^2 \rangle_0$ es la distancia extremo-extremo cuadrática media en condiciones θ

Como ya se ha dicho, la teoría sigue un método de perturbaciones para calcular los valores propios que no exige ningún tipo de promedio previo para el tensor de Ossen, \bar{T} .

El resultado al que se llega para ϕ es

$$\phi(h) = (N_A / (3\pi))^{1/2} h_\alpha \sum_{k=1}^N \left\{ k^2 + (4h_\alpha / \pi^2) (I_1(k) + I_2(k)) \right\}^{-1} \quad , \quad (1.99)$$

siendo

$$h_\alpha = h / \alpha \quad , \quad (1.100)$$

$$I_1(k) = k^{1/2} \pi (k\pi c(k\pi) - \frac{1}{2} s(k\pi)) \quad , \quad (1.101)$$

$$I_2(k) = \frac{3}{40} \sqrt{2} \{ -20 + (-1)^k 12 + 12\pi(2k)^{1/2} s(k\pi) - 8\pi k^{1/2} s(2\pi k) + 17(\frac{2}{k})^{1/2} c(k\pi) - (22/k^{1/2}) c(2k\pi) + 3(\frac{6}{k})^{1/2} c(3k\pi) \} \quad . \quad (1.102)$$

$c(x)$ y $s(x)$ son las integrales de Fresnel, definidas en (1.80,a) y (1.80,b).

Así es posible tabular $\phi(h)$, obteniéndose el valor ϕ para $h=0$ y el valor $2,68 \cdot 10^{23}$ (mol^{-1}) para $h \rightarrow \infty$.

Comparado este último valor con el calculado por Zimm, se observa una diferencia por defecto con respecto a este último del 5,6%. Este nuevo valor se acerca más

al experimental, que Flory (29) ha fijado ultimamente en $-2,5 \cdot 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)}$.

Sin embargo desde el punto de vista teórico no debe atribuirse al valor de Pyun-y Fixman más validez formal que al de Zimm ya que aunque no usa el promedio previo del tensor de Oseen, sin embargo utiliza un método de perturbaciones completamente distinto al empleado por Zimm y Hearst y de cuya mayor o menor exactitud no se puede dar seguridades.

c) Teorías de Yamakawa y de Osaki. (Interacción hidrodinámica reducida).

En todo el desarrollo anterior siempre que aparece una sumatoria extendida a todos los valores propios de la cadena se ha supuesto que se la puede considerar como compuesta por infinitos términos, dado que N se ha tomado como un número muy grande. La consideración de $N \gg 1$ es, según ha quedado dicho, precisa para reducir las ecuaciones matriciales de valores propios a ecuaciones integro-diferenciales. Sin embargo, no tiene por que llevar aneja la aproximación de sustituir las sumatorias sobre valores propios por series infinitas. Por tanto, los resultados que se obtengan al evaluar dichas sumas de manera exacta deben diferir de los vistos anteriormente, en especial cuando el valor asignado a N no sea excesivamente alto.

Yamakawa (30) introduce en su teoría hidrodinámica esta mejora, dentro del contexto propuesto por Pyun-Fixman. Además, añade un nuevo concepto: considera los eslabones como esferas rígidas de radio a_r en lugar de como puntos. Con ello reduce el polímero a un sistema de esferas siguiendo el método de Bloomfield, Dalton y Van Holde (31). Al introducir un tamaño finito en los eslabones, el tensor de Oseen se modifica y, según demostraron Rotne y Prager (32) queda en la forma

$$\bar{T}_{jk} = (1/8\pi\eta_0 |\vec{R}_{jk}|) \left\{ (\vec{I} + \vec{R}_{jk}/|\vec{R}_{jk}|^2) + (2a_r^2/|\vec{R}_{jk}|^2) \left(\frac{1}{3} - (\vec{R}_{jk} \cdot \vec{R}_{jk})/|\vec{R}_{jk}|^2 \right) \right\} \quad (1.103)$$

El resultado a que se llega para $\phi(h)$ con el tratamiento de Yamakawa es

$$\phi(h) = (N_A h / (3\pi))^{1/2} \sum_{k=1}^N \left\{ (1 - f(\tilde{\gamma})) k^2 + (4h/\pi^2) (I_1(k) + I_2(k)) \right\}^{-1} \quad (1.104)$$

$I_1(k)$ e $I_2(k)$ tienen el mismo significado que en la ecuación (1.99), según se vió en las (1.101) y (1.102);

$$f(\tilde{\gamma}) = 2 (6/\pi)^{1/2} \tilde{\gamma} \quad , \quad (1.105)$$

siendo

$$\tilde{\gamma} = 2a_r/b \quad . \quad (1.106)$$

Por tanto se puede apreciar que la ecuación obtenida (1.104) es diferente respecto de la de Pyun-Fixman (1.99) en dos aspectos:

- 1) Aquí no se incluye volumen excluido, es decir se presupone $\phi = 1$.
- 2) Aparece un término correctivo que depende de a_r , cuyo significado será analizado a continuación, explicitando la relación entre $\tilde{\gamma}$ y h .

En efecto, para una esfera que, en un cierto disolvente sigue la ley de Stokes

$$f = 6\pi\eta_0 a_r \quad , \quad (1.107)$$

combinando esta ecuación con la (1.67), se obtiene que

$$h = \frac{1}{2} (3/\pi)^{1/2} \tilde{\gamma} N^{1/2} \quad . \quad (1.108)$$

Esto puede interpretarse en el sentido de que $\tilde{\gamma}$ es una medida de la capacidad de interacción hidrodinámica de la cadena, en función de su naturaleza y de la del disolvente, - pero independientemente de su longitud ($\tilde{\gamma}$ no depende de N), mientras que h representa el efecto total de interacción - hidrodinámica que logicamente debe depender de N, ya que, al aumentar el número de eslabones, el fluido se verá más perturbado en su interacción con cada uno de ellos, a causa de la presencia de los demás.

Considerando todo ésto, es preciso definir un parámetro de interacción hidrodinámica reducida que debe ser dimensionalmente idéntico a $\tilde{\gamma}$, y que en su forma más sencilla se puede expresar como

$$h^* = h N^{-1/2} \quad , \quad (1.109)$$

que será empleado más adelante.

Ahora ϕ depende también de $\tilde{\gamma}$ y tabulándolo frente a h y $\tilde{\gamma}$ se obtiene que

- 1) Para $h \rightarrow \infty$ ($h > 100$), ϕ se acerca mucho al límite de Pyun y Fixman ($2.68 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- 2) Si $h < 100$, ϕ depende fuertemente de $\tilde{\gamma}$ hasta el punto que puede aumentar, disminuir o permanecer constante al aumentar h, dependiendo del valor de $\tilde{\gamma}$ adoptado.

Por tanto, la introducción del tamaño de los eslabones y el cálculo de las sumas hasta valores de N no infinitos produce, cuando éstos no son muy altos, comportamientos no previstos anteriormente y en los que interviene un

nuevo parámetro de interacción hidrodinámica que no depende de N.

Osaki (22) ha revisado la ecuación integro-diferencial (1.66) planteada por Zimm, cambiando los límites de integración para evitar sumar la contribución del término correspondiente a $s_i = s_j$. Esta modificación puede escribirse en forma de una ecuación integro-diferencial reformada que es

$$\alpha''(s_i)(1-4h^*) + h \int_{-1}^1 \alpha''(s_j) (|s_i - s_j|)^{-1/2} ds_j = (-N^2/4) \lambda \alpha(s_i). \quad (1.110)$$

El factor $4h^*$ procede de eliminar la contribución correspondiente a $s_i = s_j$.

Si $h^* = 0,25$, la ecuación (1.110) pierde el primer término y su resolución es por tanto semejante a la de (1.66) cuando $h \rightarrow \infty$. Por tanto para este caso ϕ permanece constante en su valor límite dado por Zimm ($2,84 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Si $h^* \neq 0,25$, la ecuación (1.110) puede escribirse en una forma semejante a la de la (1.66), haciendo el cambio de variables

$$h_T = h / (1 - 4h^*) \quad (1.111)$$

$$\lambda_T = \lambda / (1 - 4h^*) \quad (1.112)$$

lo que lleva a

$$\alpha''(s_i) + h_T \int_{-1}^1 \alpha''(s_j) (|s_i - s_j|)^{-1/2} ds_j = (-N^2/4) \lambda_T \alpha(s_i), \quad (1.113)$$

que coincide formalmente con la de Zimm (salvo por el significado de h_T y λ_T) y puede por lo tanto resolverse siguiendo el método de Tschoegl según se vió anteriormente. Una vez obtenidos los valores λ_T pueden calcularse los λ a tra

vés de la ecuación (1.112) y aplicando la (1.94) se consiguen valores de ϕ como función de h^* y de h . (O de h^* y N).

Los resultados son parecidos a los que se logran en la teoría de Yamakawa, sin más diferencia que en el límite de $h \rightarrow \infty$, el cual es en este caso el predicho por Zimm, - mientras que Yamakawa obtiene el predicho por Pyun-Fixman.

En ambos existe un valor de h^* para el que ϕ permanece constante al variar h ó N . Según Yamakawa ϕ es constante para $\tilde{\gamma}=0,43$. De las ecuaciones (1.108) y (1.109) se deduce inmediatamente la relación

$$h^* = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \tilde{\gamma} \quad , \quad (1.114)$$

que proporciona un valor de $h^* = 0,21$ para que ϕ sea constante, ligeramente distinto al de Osaki ($h^*=0,25$)

Parece, pues, que estos valores corresponden a - unas condiciones tales que la cadena se comporta como impermeable independientemente del número de eslabones que - posea.

Por tanto, el parámetro de interacción hidrodinámica reducida proporciona información en la zona en que ϕ es susceptible de variar con h (permeabilidad parcial de la cadena), pudiendo incluso su valor determinar la impermeabilidad del polímero independientemente de h .

d) Cálculo exacto para cadenas cortas

Como ya se ha visto, los resultados que proporciona la teoría de Rouse-Zimm sólo son válidos para cadenas de N altos, ya que existen una serie de aproximaciones matemáticas que son válidas exclusivamente bajo dicha condición.

En las modificaciones de Yamakawa y Osaki se corrigen algunas de estas aproximaciones, pero aún subsiste en ellas la transformación de la ecuación matricial de valores propios (1.40) en la ecuación íntegro-diferencial (1.66). Evidentemente para bajos valores de N es necesario resolver directamente la ecuación matricial, si se quiere obtener resultados más exactos.

La ecuación (1.40) no ha sido resuelta de manera analítica, debido a la gran complicación matemática que - ello supone. Pero sí es posible conseguir resultados numé-
ricos para ella, cuando N no es demasiado alto. En efecto, el problema numérico se reduce a diagonalizar la matriz $\bar{H}\bar{A}$, siendo \bar{A} y \bar{H} las matrices definidas en las ecuaciones (1.34) y (1.35), respectivamente. Para dar valores numéricos a los componentes de la matriz \bar{H} es preciso suponer una estadística definida para los promedios recíprocos, al igual que se hacía en el esquema clásico de Zimm para llegar a la ecuación (1.66). Como allí se hizo, en principio se escoge la estadística gaussiana. Entonces a partir de las ecuaciones (1.19) y (1.35) se define

$$\bar{H} = \begin{cases} H_{jk} = 1 ; & j = k \\ H_{jk} = (2/|j-k|)^{1/2} h^* ; & j \neq k , \end{cases} \quad (1.115)$$

y por tanto para cada valor de h^* y de N se obtienen N valores propios distintos de cero. (Las matrices \bar{H} y \bar{A} tienen de dimensiones $(N+1, N+1)$ pero por ser el determinante de \bar{A} nulo, existe un valor propio de \bar{A} y también de $\bar{H}\bar{A}$ - que es cero). Con estos valores propios es posible predecir, como en los casos anteriores, las distintas propiedades de la disolución.

Thurston y Morrison (33) fueron los primeros en calcular los valores propios exactos mediante un sistema numérico de diagonalización de $\bar{H}\bar{A}$, para un rango de N des

de 1 a 15, comparándolos con los obtenidos a partir de la teoría de Pyun-Fixman. Las diferencias entre unos y otros son muy acusadas. Más tarde, Thurston (34) amplió el cálculo para valores de N que llegaban hasta 100, proponiendo ecuaciones empíricas aproximadas que se ajustan bastante bien a los resultados obtenidos.

Además, Lodge y Wu (35) han proseguido la resolución exacta de la ecuación (1.40) hasta un valor de N cercano a 300, límite en el que la resolución analítica aproximada produce buenos resultados.

Los resultados son en todos los casos bastante distintos de los anteriormente descritos para valores muy bajos de N , acercándose a ellos a medida que N crece. Osaki (22) compara sus resultados para ϕ con los exactos de Lodge y Wu y con los de Tschoegl (en los que no influye el parámetro h^*) y muestra que todos ellos coinciden cuando N se hace suficientemente alto, hacia el límite de $2,84 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ obtenido por Zimm para cadenas impermeables.

También es de señalar que el valor de h^* para el - que ϕ se hace constante en la resolución exacta está muy cerca de 0,25 que es el obtenido con el procedimiento seguido por Osaki.

CAPITULO II

HIDRODINAMICA DE OLIGOMEROS.

En el capítulo anterior se han resumido las más importantes aportaciones al estudio de la dinámica de polímeros en disolución. Dicho estudio presenta unas especiales dificultades cuando las moléculas de polímeros tienen un bajo grado de polimerización. Estas dificultades provienen, - en primer lugar, de la imposibilidad de aplicar en dicho caso las aproximaciones matemáticas correspondientes a $N \gg 1$ que son válidas cuando se trata de polímeros de grado de polimerización elevado. Además de estas dificultades, hay que señalar otras dos, que imponen restricciones muy importantes en la elaboración de una teoría hidrodinámica para oligómeros.

- 1ª) Falta de consistencia de la aproximación que supone estadística gaussiana para la distribución espacial del polímero. Esta aproximación sólo puede aplicarse a disoluciones en condiciones θ , cuando N es muy alto.
- 2ª) El disolvente no puede representarse como un medio continuo, debido a que sus moléculas ocupan un volumen comparable al del oligómero. El error que se comete con la aproximación es menor cuando N es alto porque entonces la estructura de las moléculas de disolvente pierde importancia respecto al gran tamaño de las de soluto.

De estas dos restricciones, la segunda es muy difícil de salvar, debido a que no existe una base teórica adecuada que permita prescindir de ella. Sin embargo, para evitar la primera, es posible modificar convenientemente las teorías ya establecidas, eliminando la aproximación a estadística gaussiana, ya que no es una condición básica en ellas, sino que se adopta en el transcurso de los desarrollos matemáticos.

En el presente capítulo se expone un método que

extiende la aplicabilidad de la teoría de Rouse-Zimm al caso de oligómeros en disolución, teniendo en cuenta el carácter no gaussiano de la distribución espacial de estas moléculas de cadena.

2.1.- Modelo teórico.

En la teoría de Rouse-Zimm se supone que la cadena está dividida en N segmentos estadísticos que unen a N+1 eslabones y que las fuerzas entre eslabones son equivalentes a las que habría si los segmentos fueran osciladores armónicos. Así, si n es el número de unidades repetitivas de la cadena, el número de monómeros por segmento estadístico es

$$m_n = n/N \quad . \quad (2.1)$$

En el caso de oligómeros vamos a proponer un modelo molecular más realista en el que cada eslabón corresponde al centro de una unidad repetitiva. En el caso de cadenas largas los segmentos estadísticos son entidades ficticias que equivalen a un cierto número de unidades repetitivas. Cuando la cadena es corta, como en el caso de los oligómeros es más correcto describir la cadena por medio de sus unidades repetitivas reales y tener en cuenta la geometría concreta de su estructura, definida a través de sus ángulos y distancias de enlace.

Van a existir tantos eslabones como unidades repetitivas, con lo que m_n será igual a la unidad. Esto no está en consonancia con la suposición de segmentos estadísticos propia de la teoría de Rouse-Zimm, pero no es inconsistente debido a que lo que se hace es asimilar cada uno de los osciladores a un grado de libertad vibracional de la cadena, con lo que los N osciladores representarán las N vibraciones entre unidades repetitivas consecutivas. Si se considera, como se hará de aquí en adelante, la molécula de polimetileno (o n-alcano), los osciladores se esta-

blecerán uniendo a los grupos $-\text{CH}_2$.

Además, Zwanzig (36) ha demostrado que la suposición de segmentos estadísticos no es necesaria para llegar a las ecuaciones de Rouse-Zimm.

El modelo así planteado presenta inmediatamente dos inconvenientes que corresponden a las dos restricciones expuestas en la introducción de este capítulo.

- 1°) Los oligómeros no pueden considerarse como cadenas estadísticas, al intervenir en ellos interacciones de corto alcance entre eslabones no consecutivos y, en el caso de que la disolución no esté en condiciones θ , interacciones de largo alcance. Por tanto, la teoría original de Rouse-Zimm no puede aplicarse con rigor a este modelo.
- 2°) Las unidades monoméricas son de un tamaño comparable, y a veces menores, que las moléculas de disolvente. Teorícamamente, sin embargo, el efecto de la estructura discontínua del disolvente sobre el eslabón puede tratarse de forma promediada como un "ruido", lo que realmente sólo ocurre si las moléculas de disolvente son puntuales. Debido a que el estudio de interacciones no promediadas para el disolvente es de una gran dificultad teórica, es preciso ignorar este hecho, pero constatándolo a la hora de enjuiciar los resultados obtenidos con el modelo.

Por tanto, las modificaciones a la teoría de Rouse-Zimm se harán en orden a adecuarla a la descripción de la dinámica de cadenas no estadísticas, en las que no serán válidas las expresiones gaussianas de distribución de distancias.

2.2.- Modificación del procedimiento de Thurston-Morrison.

En el capítulo I se llegó a la conclusión de que para resolver la ecuación de valores propios (1.40), en el caso de que N no sea un número grande, es necesario proceder a un cálculo numérico directo, es decir a la diagonalización de $\bar{H}\bar{A}$ mediante un algoritmo adecuado. \bar{A} ha sido previamente definida en la ecuación (1.34), mientras que \bar{H} depende del parámetro de interacción hidrodinámica reducido h^* y se define en la expresión (1.115). El problema que se plantea - ahora es el de modificar este procedimiento para adecuarlo a una cadena real en la que no se cumpla la estadística gaussiana. El cambio más inmediato será el de introducir en \bar{H} promedios recíprocos reales de la cadena, en vez de promedios estadísticos. Naturalmente, la diagonalización de $\bar{H}\bar{A}$, dará lugar a unos nuevos valores propios distintos de los que se obtenían en la ecuación (1.40). Este cambio altera el tensor de difusión, pero no el potencial entre eslabones con lo que el esquema resultante, según Ptitsyn-Eisner (37) y Tschoegl (38), es inconsistente.

Entonces puede proponerse, como un perfeccionamiento sencillo, el considerar que las dimensiones reales del oligómero respecto de las que tendría si fuese una cadena estadística se engloban dentro de un coeficiente de expansión similar al usado en la teoría del volumen excluido. Consideremos una cadena cuyo promedio de la distancia extremo-extremo cuadrática media sea $\langle r^2 \rangle$. Si esta cadena siguiese una estadística gaussiana (cadena al azar), dicho promedio sería

$$\langle r^2 \rangle_{\text{est.}} = Nl^2, \quad (2.2)$$

donde l es la distancia entre dos unidades repetitivas vecinas, que según lo visto en el apartado anterior, será identificada de ahora en adelante con b (distancia entre eslabones consecutivos en la teoría de Rouse-Zimm). Pues bien, si

se define un coeficiente de expansión de la cadena (α) que tiene en cuenta las dimensiones reales, a través de

$$\alpha^2 = \langle r^2 \rangle / N l^2, \quad (2.3)$$

este α puede introducirse en el potencial intramolecular y en el tensor de difusión de la misma manera que lo han hecho Pyun-Fixman (24), es decir afectando tanto a \bar{A} como a \bar{H} .

Pyun-Fixman incluyeron α en la teoría de una manera muy simple a través de la definición de nuevas magnitudes b' y h_α en sustitución de b y h del esquema clásico. b' y h_α pueden expresarse a través de las ecuaciones (1.97) y (1.100), atribuyendo ahora a α el significado que tiene en (2.3).

Por tanto, es sencillo, a partir de la ecuación (1.51), obtener valores de $\langle \eta \rangle$ en función de los nuevos valores propios, de acuerdo con lo dicho anteriormente.

En efecto, (1.46) se puede modificar en este contexto, resultando, para flujo estacionario ($\omega=0$)

$$\langle \eta \rangle = (N_A b'^2 f / 6 M \eta_0) \sum_{k=1}^N \left(\lambda_k(h', N) \right)_r^{-1}, \quad (2.4)$$

en donde, para calcular los nuevos valores propios $\left(\lambda_k(h', N) \right)_r$ se usan promedios de distancias recíprocas reales de la cadena y no los de estadística gaussiana. Introduciendo h^* a través de las ecuaciones (1.67), (1.100) y (1.109), se llega a

$$h^* \alpha = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} f / 6 \pi \eta_0 b, \quad (2.5)$$

con lo que

$$\langle \eta \rangle = \left(\frac{\pi^3}{3} \right)^{1/2} N_A b^3 h^* \alpha^3 M^{-1} \sum_{k=1}^N \left(\lambda_k(h^* \alpha, N) \right)_r^{-1}. \quad (2.6)$$

Los pasos que deben seguirse para calcular $\langle \eta \rangle$ desde la ecuación (2.6) son, por tanto

- 1°) Obtención de $\langle r^2 \rangle$ y de todos los $\langle R_{jk}^{-1} \rangle$ para la cadena real que se está considerando.
- 2°) Determinación de los elementos de \bar{H} . De acuerdo con la ecuación (1.35) y teniendo en cuenta la ecuación (1.12) resulta que

$$\bar{H} \equiv \begin{cases} H_{jk} = 1 & ; \quad j=k \\ H_{jk} = (f/6\pi\eta_0) \langle R_{jk}^{-1} \rangle & ; \quad j \neq k \end{cases} , \quad (2.7)$$

que, haciendo intervenir la ecuación (2.5), se puede poner como

$$\bar{H} \equiv \begin{cases} H_{jk} = 1 & j=k \\ H_{jk} = (\frac{\pi}{3})^{1/2} b h^* \alpha \langle R_{jk}^{-1} \rangle & ; \quad j \neq k \end{cases} , \quad (2.8)$$

con lo que \bar{H} queda completamente definido.

- 3°) Cálculo y diagonalización de $\bar{H}\bar{A}$. Con ello se obtienen los valores propios $(\lambda_k(h^*\alpha, N))_r$ y se puede proceder ya al cálculo de $\langle \eta \rangle$

Asimismo es posible conseguir expresiones para cualquier otra propiedad que pueda obtenerse de la teoría de Rouse-Zimm, utilizando siempre los valores propios $(\lambda_k)_r$ y sustituyendo en todos los casos b por b' y h por h_α .

Este método debe considerarse como una primera aproximación solamente, ya que en el contexto del modelo realista propuesto resulta evidente que es imposible mantener la definición de \bar{A} dada por la ecuación (1.34). En esta definición de \bar{A} sólo se incluyen interacciones entre eslabones que están contiguos en la cadena. La descripción -

geométrica de dicha cadena es mucho más detallada pues tiene en cuenta los parámetros estructurales reales para calcular las distancias cuadráticas y recíprocas entre eslabones. Para hacer que la descripción geométrica, o de fuerzas intramoleculares, representada por \bar{A} , se acerque a este realismo de la descripción geométrica, es preciso definir un nuevo potencial intramolecular que se ajuste de manera más realista a la cadena física que representa.

2.3.- Modificaciones del potencial intramolecular

a) Descripción de interacciones.

Las ecuaciones (1.27) y (1.28) definen las fuerzas que ejercen entre sí los eslabones contiguos en un modelo - del tipo de Rouse-Zimm.

Es evidente que en este modelo no existe correlación entre enlaces. En el caso de cadenas reales, sin embargo, existen interacciones entre eslabones no consecutivos. En efecto, consideremos la molécula de polimetileno y suponemos que los enlaces que unen a los grupos $-\text{CH}_2$ están representados por osciladores. En la molécula real existen - los siguientes tipos de interacciones entre estos grupos (Figura 2.1):

- 1°) Considérense tres unidades repetitivas $-\text{CH}_2$ consecutivas en la cadena, unidas por enlaces de longitud $l=1,53\text{\AA}$. El ángulo que forman los enlaces del grupo central con los dos laterales se llama ángulo de enlace (θ). Si se aplicase rigurosamente el modelo de Rouse-Zimm este ángulo sería variable, oscilando en torno a un valor medio de 90° . Sin embargo, en la cadena real de polimetileno θ adopta el valor de $112^\circ(29)$. Esto representa una correlación entre cada dos enlaces consecutivos, que no se toma en cuenta si se supone cadena estadística.



FIGURA 2.1

2°) Si se consideran cuatro grupos $-\text{CH}_2$ consecutivos, se puede ver que, fijado el ángulo de enlace θ y los dos primeros enlaces, el tercero de ellos puede girar en torno al anterior, ya que el lugar geométrico de los puntos del espacio a los que puede acceder el cuarto eslabón manteniendo el ángulo de enlace θ fijo, es una circunferencia.

Si este tercer enlace no estuviese correlacionado con el primero, el giro sería libre y la probabilidad de acceso del eslabón sería la misma para todos los puntos de la circunferencia. Sin embargo, en la realidad puede observarse una preferencia por tres posiciones de máxima probabilidad, que corresponden a tres isómeros rotacionales cuya definición figura en el apéndice A1.

Estas tres posiciones no son equiprobables sino - que la "trans" es más probable que las otras dos ("gauche" y "gauche prima") que, en el caso del polimetileno, presentan igual probabilidad. Según Flory (29) la energía necesaria para el paso de la posición "trans" a una cualquiera de las - otras dos es, para dicha macromolécula, del orden de 0,5 Kcal./mol.

Esta rotación impedida indica, por tanto, que - también existe una interacción entre eslabones separados por dos intermedios a lo largo de la cadena. El modelo de Rouse-Zimm no incluye esta interacción dentro de la cadena real y sólo puede describir situaciones de rotación libre.

3°) Con respecto a las interacciones entre eslabones que - están separados por tres intermedios a lo largo de la cadena, puede decirse que solamente son importantes para configuraciones perfectamente determinadas en las - que los átomos o grupos atómicos que forman estos eslabones interaccionan fuertemente. Estas configuraciones son las siguientes:

Tomando en cuenta sólo el trozo de cadena formado por dos eslabones dados y los tres intermedios que los separan, y numerándolos comenzando por cualquiera de los dos extremos, existirá interacción entre los dos eslabones terminales 1 y 5, si el 4 se encuentra con respecto al 1 en posición "gauche" y el 5 respecto al 2 en posición "gauche prima" o viceversa. Estas configuraciones con interacción se denominarán en lo sucesivo g g' y $g'g$. Flory (29) estima que presentan una energía que supera en unas 3 Kcal./mol a la energía de la configuración más probable. Empleando la misma nomenclatura que hasta ahora, la configuración más probable para los eslabones del polimetileno que estamos considerando es la tt . Esta diferencia de 3Kcal/mol es tan alta que es posible prescindir de las configuraciones gg' y $g'g$ para el cálculo de promedios moleculares, sin que el error que por ello se cometa sea apreciable, según se demostrará en el capítulo siguiente. El modelo molecular de Rouse-Zimm no puede, naturalmente, dar cuenta de dichas interacciones.

4°) Cuando los eslabones que se consideran están separados por más de tres intermedios a lo largo de la cadena, - se produce interacción solamente cuando espacialmente estos eslabones se encuentran muy próximos. A partir - de aquí comienzan a actuar las interacciones de largo alcance, que como ya se ha dicho, definen el volumen - excluido y que se anulan cuando la disolución se encuentra en condiciones θ . La frontera entre interacciones de corto y largo alcance no está muy clara, sin embargo todas las interacciones descritas en los apartados - anteriores pueden, sin lugar a dudas, considerarse de corto alcance.

b) Modificación de la matriz de coordenadas (\bar{A}).

Resulta imposible tratar de forma rigurosa en la teoría hidrodinámica las fuerzas que son responsables de

las interacciones entre los eslabones de la cadena que acabamos de ver. Estas interacciones son muy importantes en el caso de oligómeros y no puede prescindirse totalmente de ellas, como se hace en la teoría de Rouse-Zimm. Como alternativa optamos por incorporarlas de forma aproximada, representándolas idealizadamente por medio de osciladores armónicos adicionales que restrinjan el libre movimiento de los eslabones interaccionantes.

El modelo resultante está inspirado en otro empleado con anterioridad para describir el comportamiento de cadenas parcialmente flexibles (39). En él, las constantes de fuerza de los nuevos osciladores se expresan en función de parámetros ajustables que son una medida del grado de rigidez de la cadena.

Sin embargo, en el modelo que proponemos aquí, las constantes de fuerza vienen determinadas por las interacciones entre eslabones a través de los promedios cuadráticos de las distancias entre ellos.

A continuación se va a proceder a la introducción de los osciladores adicionales correspondientes a las distintas interacciones de la cadena.

1º) En primer lugar se pueden considerar osciladores uniendo eslabones segundos vecinos, es decir separados únicamente por uno dentro de la cadena. Como ya se ha señalado, en la cadena real estos eslabones forman con el que los separa un ángulo fijo θ , por tanto los osciladores deben dar cuenta de este hecho. La fijación de ángulo determina que la distancia entre los dos eslabones interaccionantes debe ser constante. En la ecuación (1.26) se obtuvo la constante de fuerza de un oscilador cuya distancia de equilibrio es b . La suposición que ahora se hace es que el nuevo oscilador ha de determinar la distancia de equilibrio entre los esla-

bones que une, haciéndola igual a la que corresponde el ángulo de enlace θ . Es decir, que

$$q' = 3KT/R_{j,j+2}^2 \quad (2.9)$$

dónde q' es la constante de fuerza del oscilador y $R_{j,j+2}^2$ es la distancia cuadrática entre el eslabón j y los eslabones $j+2$ y $j-2$ unidos a él a través de dos segmentos consecutivos.

Ahora bien, si no existiera correlación entre enlaces consecutivos, se podría hablar, no obstante, de una distancia de equilibrio entre las unidades que separan, descrita por el promedio cuadrático sobre todos los posibles valores de θ .

Como la distancia entre los dos eslabones será en todos los casos una función de θ de la forma

$$R_{j,j+2}^2 = 2b^2(1 - \cos\theta) \quad (2.10)$$

resultaría

$$\langle R_{j,j+2}^2 \rangle = \int_0^\pi 2b^2(1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta / \int_0^\pi \sin\theta d\theta \quad (2.11)$$

cuyo valor final es

$$\langle R_{j,j+2}^2 \rangle = 2b^2 \quad (2.12)$$

Por tanto en el verdadero valor de la constante de fuerza habrá que restar a la expresión (2.9) la contribución de la cadena estadística, es decir

$$q'' = 3KT \left(1/R_{j,j+2}^2 - 1/2b^2 \right) \quad (2.13)$$

Aquí q'' es ya la constante de fuerza definitiva para el oscilador adicional. Es preciso hallar la diferencia definida en la ecuación (2.13) puesto que la nueva fuerza elástica entre el eslabón j y los $j+2$ y $j-2$ ha de representar sólo la correlación adicional que no está presente en la cadena estadística. La separación cuadrática media entre dichos eslabones inherente a la cadena estadística ya está incorporada en los osciladores entre eslabones contiguos, y ha de excluirse ahora para no tenerla en cuenta dos veces.

Empleando nuevamente la ecuación (2.10), ahora para hallar la distancia cuadrática con θ fijo, puede poner se la ecuación (2.13) en la forma siguiente

$$q'' = (3KT/b^2) (1/2(1-\cos\theta) - 1/2) \quad , \quad (2.14)$$

por tanto la componente x de la fuerza modificada ejercida sobre un eslabón no extremo de la cadena será, a semejanza de la ecuación (1.28,b),

$$(F_{xj})_{\text{mod.1}} = -KT \partial \ln \psi / \partial X_j - (3KT/b^2) (-\beta_1 X_{j-2} - X_{j-1} + (2+\beta_1) X_j -$$

$$X_{j+1} - \beta_1 X_{j+2}) \quad , \quad (2.15)$$

siendo

$$\beta_1 = (1/2(1-\cos\theta) - 1/2) \quad . \quad (2.16)$$

Siguiendo el formalismo de Rouse-Zimm, se llega a inmediatamente a la conclusión de que la modificación pertinente para \bar{A} será

$$(\bar{A})_{\text{mod.1}} \equiv \begin{cases} 1+\beta_1 & ; i=j=1, N+1 \\ 2+\beta_1 & ; i=j=2, N \\ 2+2\beta_1 & ; i=j=3, 4 \dots N-2, N-1 \\ -1 & ; |i-j|=1 \\ -\beta_1 & ; |i-j|=2 \\ 0 & ; |i-j|>2 \end{cases} . \quad (2.17)$$

2) La consideración de fuerzas elásticas adicionales entre eslabones más alejados se hará de manera semejante. Por ejemplo, para introducir el efecto de rotación impedida añadiremos en \bar{A} una nueva modificación que represente un nuevo oscilador, de constante de fuerza

$$q'' = 3KT(1/\langle R_{j,j+3}^2 \rangle_{\text{rot. imp.}} - 1/\langle R_{j,j+3}^2 \rangle_o) , \quad (2.18)$$

donde $\langle R_{j,j+3} \rangle_{\text{rot. imp.}}$ es el promedio de las distancias cuadráticas entre los eslabones separados por otros dos intermedios en la cadena, cuando se considera rotación impedida, y $\langle R_{j,j+3} \rangle_o$ es el mismo promedio para el caso de rotación libre.

Entonces, siendo

$$\beta_2 = b^2(1/\langle R_{j,j+3}^2 \rangle_{\text{rot. imp.}} - 1/\langle R_{j,j+3}^2 \rangle_o) , \quad (2.19)$$

se puede expresar

$$(\bar{A})_{\text{mod.2}} \equiv \begin{cases} 1+\beta_1+\beta_2 & ; i=j=1, N+1 \\ 2+\beta_1+\beta_2 & ; i=j=2, N \\ 2+2\beta_1+\beta_2 & ; i=j=3, N-1 \\ 2+2\beta_1+2\beta_2 & ; i=j=4, 5, \dots, N-3, N-2 \\ -1 & ; |i-j|=1 \\ -\beta_1 & ; |i-j|=2 \\ -\beta_2 & ; |i-j|=3 \end{cases} . \quad (2.20)$$

3) De igual manera, en general, si se quiere dar cuenta de interacción entre eslabones separados por otros n intermedios a lo largo de la cadena habrá que modificar \bar{A} , por medio de la constante

$$\beta_{n-1} = b^2 (1 / \langle R^2_{j, j+n} \rangle_{\text{int.}} - 1 / \langle R^2_{j, j+n} \rangle_0) \quad , \quad (2.21)$$

en donde $\langle R^2_{j, j+n} \rangle_{\text{int.}}$ será el promedio de las distancias cuadráticas entre j y $j+n$ con la interacción considerada y $\langle R^2_{j, j+n} \rangle_0$ el mismo promedio precindiendo de ella, pero teniendo en cuenta todas las otras interacciones introducidas anteriormente.

En $(\bar{A})_{\text{mod.}n}$ se incorpora β_n en forma semejante a como se ha hecho para β_1 y β_2 en (2.17) y (2.20).

Añadiendo suficiente número de osciladores al modelo, pueden describirse, por tanto, todas las interacciones. Sin embargo, es necesario subrayar que las fuerzas de volumen excluido que representan a las interacciones de largo alcance no provienen de un potencial cuadrático, por tanto su representación en el sistema descrito no es la adecuada.

En principio se puede suponer que el número de osciladores que se añaden debe coincidir con el número de libertades de vibración de la molécula. Como éste es de $3N-3$, se podrá construir el modelo con

N osciladores uniendo pares de eslabones contiguos.

$N-1$ osciladores uniendo pares de eslabones separados por uno intermedio. (Descripción de ángulo de enlace fijo).

$N-2$ osciladores uniendo pares de eslabones separados por dos intermedios. (descripción de rotación impedida).

Sin embargo, en la práctica las fuerzas de corto alcance entre pares de eslabones separados por otros tres intermedios son muy importantes (Eliminan, como ya se ha visto, todas las configuraciones de los tipos gg' o $g'g$). Por tanto se considerará también un modelo con $N-3$ osciladores, que unan a estos eslabones. Con ello se representarán unas interacciones que ya no pueda asimilarse a los grados de libertad vibracional del sistema.

c) Influencia de las modificaciones en la predicción de propiedades.

Las propiedades hidrodinámicas de la disolución pueden ahora obtenerse de manera similar a la descrita en el apartado anterior, teniendo en cuenta que ahora se englobará en el coeficiente de expansión tan sólo la desviación de las dimensiones reales de la cadena con respecto a las que tendría teóricamente considerando todas las interacciones entre eslabones que hemos incluido en \bar{A} . Es decir

$$(\alpha')^2 = \langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_{\bar{A}}, \quad (2.22)$$

siendo $\langle r^2 \rangle_{\bar{A}}$ el promedio de la distancia cuadrática extremo-extremo que resulta del cálculo teórico en el que se introducen todas las interacciones de corto alcance descritas.

Ahora bien, el tensor de difusión no ha sido afectado al modificar \bar{A} , por tanto no se podrá sustituir α'^3 por α^3 directamente en (2.6), sino que sólo se sustituirá la contribución a α^3 que provenga del potencial intramolecular.

En la teoría de Pyun-Fixman (24), \bar{A} queda modificado por el volumen excluido según

$$\bar{A}_\alpha = \alpha^{-2} \bar{A}, \quad (2.23)$$

por tanto al diagonalizar $\bar{H}\bar{A}$ los valores propios quedan alterados a su vez, de acuerdo con

$$(\lambda_k)_\alpha = \lambda_k \alpha^{-2}, \quad (2.24)$$

y ésto justifica la aparición del término b'^2 en la expresión (2.4). A partir de ella se llega a (2.6) mediante la introducción de h_α , que a su vez depende de α . Sin embargo, la modificación de \bar{A} que se ha propuesto no debe afectar a este último paso. Por tanto la expresión (2.5) continuará siendo válida y la (2.6) se transformará en

$$(\eta) = \left(\frac{\pi^3}{3}\right)^{1/2} N_A b^3 \alpha'^2 h^* \alpha M^{-1} \sum_{k=1}^N (\lambda_k^{-1})_{\text{mod.}}, \quad (2.25)$$

donde $(\lambda_k)_{\text{mod.}}$ son los valores propios obtenidos con la matriz \bar{A} modificada y con \bar{H} definida según la ecuación (2.8). Como ya se ha visto, \bar{A} depende de los promedios moleculares cuadráticos entre eslabones sometidos a interacciones y α' incluye todas las interacciones no descritas en \bar{A} , mientras que α sigue estando definida desde (2.3).

2.4.- Resumen del modelo propuesto.

Por todo lo dicho, puede resumirse el nuevo esquema teórico que se propone para oligómeros en los siguientes puntos:

- a) Asimilación de un modelo de osciladores a la representación real de la molécula, coincidiendo cada enlace de la cadena con un oscilador y cada unidad repetitiva con un eslabón, es decir, identificando b con l .
- b) Consideración de promedios recíprocos reales del polímero para definir el tensor de difusión.
- c) Introducción de las interacciones entre eslabones no consecutivos a través de osciladores adicionales, descritos en función de promedios cuadráticos reales.

Con respecto al último punto, debe destacarse que con él se ha supuesto un modelo de cadena en el que los osciladores adicionales actúan de manera que los eslabones oscilen en torno a una posición de equilibrio. Esta posición de equilibrio se hace coincidir con la configuración promedio obtenida de tener en cuenta las correlaciones que corresponden a interacciones de corto alcance. Al hacerlo así trabajamos solamente con dicha configuración promedio prescindiendo, por tanto, de las aportaciones individuales de otros estados conformacionales de la cadena al resultado final. Esto constituye una aproximación que, en principio, parece de naturaleza similar a la del promedio previo del tensor de difusión, que a su vez, será objeto de especial atención en el capítulo VI.

CAPITULO III

DISTANCIAS INTRAMOLECULARES

Como se vió en el capítulo anterior, el modelo hidrodinámico que proponemos para oligómeros incluye una descripción realista de las distancias intramoleculares de la cadena, que tiene en cuenta los parámetros de su estructura molecular. Dichas distancias intervienen en varios puntos del cálculo que se debe seguir para obtener valores teóricos de las propiedades del oligómero en disolución.

Así, es necesario conocer los promedios recíprocos de las distancias entre eslabones $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$, para introducirlos en la matriz de difusión, de acuerdo con la ecuación (2.8). Además, es preciso conocer el promedio de la distancia extremo-extremo cuadrática de la cadena, $\langle r^2 \rangle$, considerando distintos tipos de interacciones entre los eslabones. Asimismo, el método descrito para la modificación del potencial intramolecular a través de la matriz $(\bar{A})_{\text{mod.}}$, requiere el cálculo de los promedios cuadráticos de las distancias entre dos eslabones i y j cualesquiera, $\langle R_{ij}^2 \rangle$.

Los promedios cuadráticos, tanto $\langle R_{ij}^2 \rangle$ como $\langle r^2 \rangle$, pueden evaluarse mediante procedimientos analíticos que suministran resultados exactos y que son aplicables para cadenas que incluyen sólo interacciones de corto alcance (29, 40, 41). Sin embargo, dichos procedimientos no pueden dar cuenta de todas las interacciones reales de la cadena, especialmente de las que representan al volumen excluido, ni pueden aplicarse para la obtención de promedios recíprocos de distancias entre eslabones.

En el presente capítulo se expone el esquema de cálculo que hemos seguido para obtener todos los promedios de distancias necesarios, incluyendo tanto interacciones de corto alcance como de largo alcance (volumen excluido). Está

basado en el método de Monte-Carlo de simulación de cadenas, y es, por tanto, un método numérico. Lo aplicaremos al caso del polimetileno de peso molecular bajo. Igualmente se calculan en este capítulo los promedios mediante métodos analíticos en los casos en los que ésto es posible. Los resultados de este capítulo, tanto analíticos como numéricos, se utilizarán posteriormente para la predicción de propiedades relacionadas con la dinámica de la cadena polimérica en disolución, de acuerdo con lo expuesto previamente.

3.1.- Método de Monte-Carlo de simulación de cadenas.

En el capítulo I se describió un modelo de cadena estadística en el que cada eslabón interacciona solamente con los eslabones contiguos. En el capítulo II se introdujeron además interacciones entre eslabones algo más alejados entre sí. En ambos casos, cuando el número de eslabones que hay intermedios entre dos eslabones dados es suficientemente alto, la distribución de la distancia que media entre estos dos es gaussiana y, por tanto, pueden aplicarse las expresiones (1.17), (1.18), y (1.19) (aunque b sólo coincide con la distancia entre dos unidades repetitivas consecutivas, l , en el caso de cadena estadística y en los demás es necesario redefinir un valor de b efectivo que depende de las interacciones de corto alcance que estén incluidas en la cadena). Sin embargo, en una cadena real inmersa en un disolvente, cada enlace está de hecho correlacionado con todos los demás y, para conocer los promedios de las distancias es necesario recurrir a métodos numéricos de cálculo.

Se han propuesto y desarrollado dos procedimientos distintos para efectuar estos cálculos. Uno de ellos, propuesto por Domb (42) (43), se basa en la cuenta exacta de todas las configuraciones posibles para un determinado valor de $N+1$, excluyendo aquellas que presentan una fuerte interacción entre eslabones no vecinos. Naturalmente sólo es posible -

efectuar este cálculo cuando $N+1$ es muy bajo, de forma que el comportamiento de cadenas con mayor número de eslabones es necesario detenerlo por extrapolación.

El segundo método, propuesto por King (44), se basa también en la generación de cadenas asociando a cada una de ellas una probabilidad de acuerdo con la mayor o menor interacción que exista entre sus eslabones pero, a diferencia del método de Domb, no se generan todas las cadenas posibles para un valor de $N+1$ dado, sino un número reducido de ellas. La elección de cuales de todas las cadenas posibles son las que se generan, se hace totalmente al azar con objeto de que constituyan una muestra representativa del conjunto total. Se supone que los promedios de distancias entre eslabones calculados con esta muestra reducida representan entonces a los valores reales. Con este método se pueden estudiar cadenas largas y ya no es necesario realizar extrapolaciones, aunque la exactitud de los promedios que se calculan depende del número de configuraciones consideradas. Este es el llamado método de simulación de Monte-Carlo para la obtención de promedios intramoleculares y es el que va a ser usado en este trabajo, debido a que ha sido aplicado anteriormente para modelos de cadena parecidos al que aquí se postula.

Los cálculos tradicionales que emplean el método de Monte-Carlo (44), (45), sitúan a los eslabones de la cadena en los vértices de redes cúbicas o tetraédricas. Las interacciones entre eslabones no vecinos se incluyen en ellos eliminando aquellas configuraciones en los que dos eslabones coinciden en un mismo punto de la red, es decir cuando se produce una intersección de la cadena consigo misma. El objeto de dicha eliminación es el de conseguir una descripción aproximada del efecto de volumen excluido. No se pretende en este método la simulación de cadenas realistas.

No obstante la simplicidad del procedimiento, presenta el inconveniente de que cuando N es grande resulta difícil generar cadenas aceptables, ya que el número de cadenas que deben eliminarse aumenta exponencialmente con N (efecto de "attrition"). Para evitar este inconveniente se han propuesto varias soluciones. Una de ellas aportada por Wall y Erpenbeck (46), consiste en que una vez generada una cadena de s eslabones sin haberse producido coincidencia espacial entre dos de ellos, se toma dicha cadena p veces como unidad repetitiva en otra, de número de eslabones s.p, realizándose la unión entre cada dos de estas unidades al azar. Esto disminuye de manera acusada el número de cadenas que se interceptan a sí mismas, ya que pasa ahora a ser simplemente proporcional a N^2 . En una línea semejante, Alexandrowicz (47) y Grishman (48) han propuesto métodos de dimerización sucesivas, partiendo de una cadena corta en la que no se haya detectado ninguna autointersección.

Mediante estos métodos se pudo establecer que, en una red tetraédrica, la distancia cuadrática extremo-extremo para cadenas sin autointersecciones sigue la Ley

$$\langle r^2 \rangle = KN^{1,20} \quad , \quad (3.1)$$

resultado que, además de coincidir con el obtenido por el método de Domb, es coherente con los datos experimentales de polímeros disueltos en buenos disolventes, es decir en disolventes en los que el efecto volumen excluido es importante.

Las interacciones de corto alcance fueron introducidas por primera vez por Wall, Windwer y Gans (49), quienes consideraron dentro de la red tetraédrica distintas probabilidades en cada uno de sus nudos, tratando con ello de representar la estabilidad relativa de los tres isómeros rotacionales descritos en el apéndice A1. Si la probabilidad

del nudo de la red que corresponde a la posición "trans" es p_t , la del que corresponde a la "gauche" es p_g y la del que corresponde a la "gauche prima" es p'_g , la probabilidad total de una configuración i , por ejemplo la gtg' ..., será

$$p_i = p_g p_t p_{g'} \dots \quad (3.2)$$

Naturalmente, al no generarse el total de configuraciones posibles, habrá que normalizar la probabilidad de cada cadena respecto al total de las probabilidades de las cadenas generadas. Es decir, para la cadena i

$$p'_i = \frac{p_i}{\sum_{i=1}^{L_c} p_i} \quad (3.3)$$

siendo L_c el número de cadenas generadas.

Por tanto, el promedio de una magnitud cualquiera M sobre todas las configuraciones, resultará ser

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^{L_c} p'_i M_i \quad (3.4)$$

donde M_i es el valor de M en la cadena i .

Para describir más realísticamente el efecto de volumen excluido, Smith (50) eliminó aquellas configuraciones en las que aparecía una secuencia gg' ya que en este caso, como ya se expresó en el capítulo anterior, dos eslabones separados dentro del esqueleto de la cadena por tres intermedios, se encuentran a una distancia muy próxima e interaccionan fuertemente. Además elimina de modo general cualquier configuración en la que dos eslabones separados por más de dos a lo largo de la cadena, estén a una distancia inferior a $(8b/\sqrt{3})$, ya que en ese caso la interacción es

ya muy fuerte. Con ello ya se han introducido todas las interacciones propias de una cadena polimérica real, ya que la fijación del ángulo de enlace es equivalente a situar los eslabones dentro de la red, la rotación impedida se tiene en cuenta a través de las probabilidades p_g , p_t y p'_g , y las interacciones entre eslabones más alejados se incorporan en esta última mejora mediante la introducción de un potencial de esferas rígidas.

Para simplificar la búsqueda de interacciones entre eslabones, Gans (51) ha propuesto una técnica basada en un método de archivo. El archivo se construye clasificando el valor de una de las coordenadas de cada eslabón. Entonces, al buscar las interacciones de uno de ellos con todos los demás, sólo es necesario hallar la distancia a la que se encuentran con respecto al considerado, los eslabones para los que dicha coordenada tiene un valor próximo a aquél.

Esta técnica será utilizada en el método que se sigue en nuestro trabajo, y más adelante se insistirá sobre ella, describiéndola con más detalle.

Hasta aquí, hemos hecho referencia a cálculos en los que los eslabones se sitúan dentro de una red, lo que para el caso del polimetileno parece bastante adecuado, ya que el valor de sus ángulos de enlace está próximo al de $109^{\circ}28'$ que adoptarían si se le considerase incluido en una red tetraédrica. Sin embargo, Loftus y Gans (52) han demostrado que pequeñas distorsiones del ángulo de enlace provocan cambios apreciables en los valores de los promedios de las distancias entre eslabones. Por tanto, es conveniente emplear un método en el que los eslabones se sitúen en el espacio sin más limitaciones que las derivadas de las verdaderas interacciones de la cadena. Stellman y Gans (53) construyeron un esquema adecuado para ello que, con algunas modificaciones no fundamentales, va a ser el empleado por -

nosotros, según describimos a continuación, ya que, en el polimetileno, como se vió en el capítulo anterior, el ángulo de enlace real es de 112° .

3.2.- Procedimientos de cálculo.

Para obtener promedios intramoleculares realistas de una cadena, mediante un método de simulación, es necesario generar cadenas de tal manera que se tengan en cuenta todas las interacciones del polímero considerado. Para polimetileno, según lo anteriormente dicho, es preciso introducir.

- a) Longitud de enlace y ángulo de enlace fijos.
- b) Rotación impedida entre enlaces consecutivos.
- c) Interacciones entre eslabones separados por tres o más intermedios a lo largo de la cadena. Todas ellas van a ser tratadas mediante un potencial de esferas rígidas, de tal manera que si dos eslabones se encuentran a una distancia menor que una dada (d), que va a ser en este caso de $2,70 \text{ \AA}$, la energía de interacción se supondrá infinita y la cadena tendrá, por tanto, una probabilidad nula de existencia, por lo que será desechada. Sin embargo, en el caso de que la separación corresponda a tres eslabones intermedios, ya se ha visto en el apartado (2.3) del capítulo anterior, que sólo se produce fuerte interacción si existe una secuencia gg' , y que Flory (29) atribuye para ella una energía de 3 Kcal./mol superior a la de la forma más estable tt . En el apartado (3.6) de este capítulo se llegará a la conclusión de que el potencial de esferas rígidas representa una buena aproximación, ya que los resultados obtenidos con él son coherentes con los que resultan del cálculo exacto mediante el método propuesto por Flory (29).

El método de simulación que se sigue aquí, consiste en generar cadenas con los valores fijos de longitud de enlace l y de ángulo de enlace θ adjudicados por Flory (29) ($1,53 \text{ \AA}$ y 112° , respectivamente), y con ángulos de rotación entre enlaces consecutivos, ϕ , correspondientes a los tres isómeros rotacionales descritos en el apéndice A1. La secuencia en la que los ángulos ϕ se encuentran en cada cadena, dependerá de las probabilidades de existencia relativas entre ellos, como se verá más adelante. Como se dijo más arriba, se rechazará toda cadena en la que dos eslabones, separados por tres o más intermedios, se encuentren a una distancia menor que $2,70 \text{ \AA}$.

Debido a que no vamos a disponer los eslabones de la cadena sobre los nudos de una red, se hace necesario calcular la posición que cada uno de los eslabones ocupa en el espacio. Para ello se emplea un programa standard de cálculo numérico, con el que se obtienen las tres coordenadas (x_i, y_i, z_i) del eslabón i . Este programa, que se describe en el apéndice A2, necesita como datos de entrada los siguientes:

- a) longitud de enlace (l) y ángulo de enlace (θ)
- b) coordenadas de los tres eslabones anteriores, $i-1, i-2$ e $i-3$.
- c) ángulo de rotación (ϕ_{i-3}) del enlace entre i e $i-1$ con respecto al plano formado por $i-1, i-2$ e $i-3$.

El procedimiento de simulación incluye la generación de una cadena inicial y, a partir de ella, la introducción de cambios al azar en la secuencia de los ángulos ϕ , recalculando las coordenadas cada vez que se efectúa uno de dichos cambios.

La cadena inicial se genera asociando al primer eslabón las coordenadas $(0,0,0)$. El segundo deberá encontrarse a la distancia l del primero y se fija en el eje x ,

por lo que las coordenadas que se le asocian son (1,0,0). El tercero se calcula en función del ángulo de enlace θ y se le supone en el primer cuadrante del plano formado por los ejes x e y. Por tanto sus coordenadas son

$$\begin{aligned}x_3 &= 1(1 - \cos \theta) \\y_3 &= 1(1 + \sin \theta) \\z_3 &= 0\end{aligned}\quad (3.5)$$

La posición del resto de los eslabones, en función de ϕ , se obtiene por medio del programa de cálculo antes mencionado, haciendo corresponder un ángulo de rotación a cada eslabón y manteniendo constantes l y θ . Así, para el cálculo del cuarto eslabón es preciso suponer un valor ϕ_1 , que puede ser cualquiera de los tres que determinan los isómeros rotacionales g, g' y t . De manera similar, se calcula el eslabón $i+3$, mediante un ángulo de rotación i .

El problema estriba ahora en determinar cuál de los tres valores posibles es el que se adopta para cada ángulo de rotación. Al generar cada eslabón $i+3$, se efectúa un sorteo, de tal manera que la probabilidad de que cada uno de los tres valores posibles para ϕ_1 resulte designado para el cálculo del eslabón $i+3$, sea precisamente la que corresponda al estado energético del isómero que representa, para la temperatura a la que se encuentra el sistema. Como las energías que corresponden a los tres isómeros, para el polimetileno, son (29).

$$E_g = E_{g'} = E_t = 0,5 \text{ Kcal./mol} \quad , \quad (3.6)$$

y puesto que sus estab^lidades relativas pueden igualarse a una exponencial de Boltzmann, resulta que

$$p_g = p_{g'} = p_t \exp(-(E_t - E_g)/RT) \quad , \quad (3.7)$$

y, normalizando, se obtiene a 25°C

$$p_g = p_g = 0,2311 ; p_t = 0,5378 \quad . \quad (3.8)$$

El sorteo se realiza mediante una rubrutina de cálculo numérico que proporciona una serie de números reales pseudoaleatorios entre los límites 0 y 1, a partir de un entero que se suministra como dato. Hemos comprobado que puede considerarse la distribución de estos números - en dicho intervalo como practicamente al azar. Entonces, si el número que resulta asignado como primero en la serie es m_1 , el ángulo de rotación resultante se hace

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \phi_g & \text{si} & \quad m_1 \leq p_g \\ \phi_1 &= \phi_t & \text{si} & \quad p_g < m_1 \leq (p_g + p_t) \\ \phi_1 &= \phi_g' & \text{si} & \quad (p_g + p_t) < m_1 \quad , \end{aligned} \quad (3.9)$$

y de igual manera se hace para el resto de los ángulos ϕ_i sustituyendo en (3.9) el índice 1 por i.

Una vez generado cada eslabón i es preciso comprobar que su distancia respecto de los anteriores es superior a d, ya que en caso contrario la cadena debe rechazarse.

Para ello, en principio, hay que hallar a qué distancia se encuentra i de todos los demás eslabones. Esta se calcula según la expresión

$$R_{ij} = \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{1/2} \quad , \quad (3.10)$$

dónde j es todo eslabón de la cadena, tal que $j < i$.

Para evitar este proceso, que tiene un peso decisivo en el tiempo total de cálculo, se procede a organizar

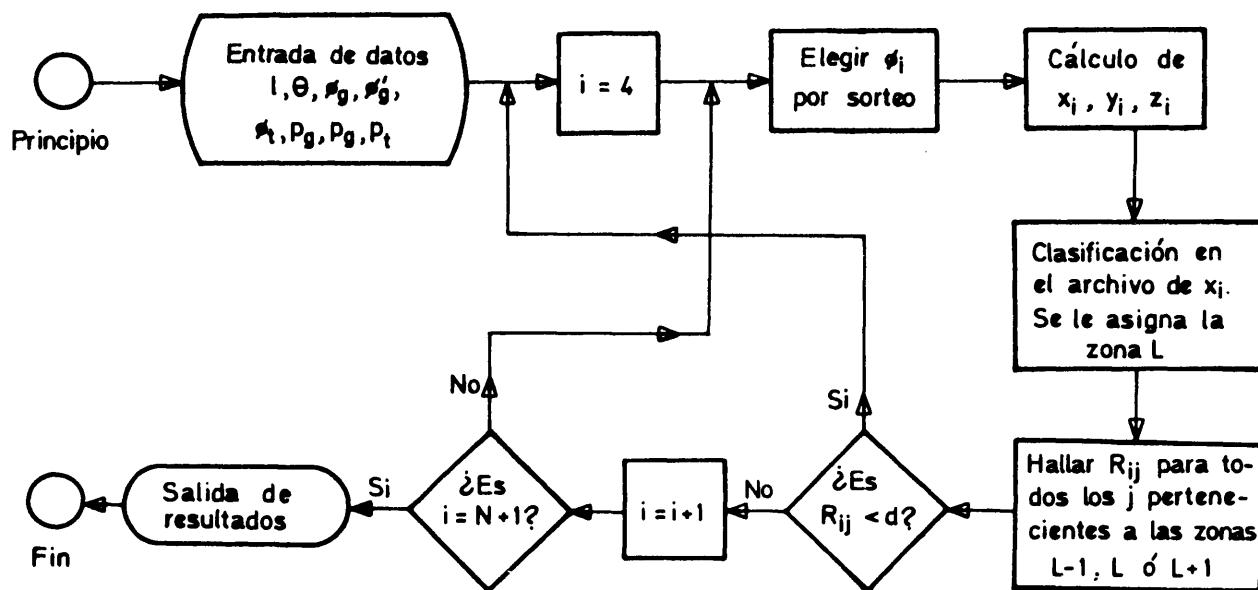
un archivo, clasificando los eslabones según el valor de la coordenada x de cada uno. Si el rango total de variación de x en una cadena se divide en zonas de amplitud d , numerándolas desde la que contiene los valores más negativos - hasta la que incluye los valores más altos, se puede ver que, si el eslabón i pertenece a la zona L , sólo puede interaccionar, de acuerdo con el potencial de esferas rígidas propuesto, con los eslabones clasificados en las zonas $L-1$, L y $L+1$. Por tanto, sólo será necesario aplicar la fórmula (3.10) a los eslabones j clasificados en dichas zonas. Este procedimiento, en el caso de cadenas con un número de eslabones $N+1$ no muy pequeño, representa un ahorro de tiempo de cálculo considerable.

Se puede resumir la generación de la cadena inicial de la manera que se expresa en el organigrama (3.1).

A partir de esta cadena van a simularse las demás cambiando ángulos de rotación de los que comparten la secuencia que determina la cadena. Así, empleando de nuevo la serie de números pseudoaleatorios, y tomando el primero de los aún no utilizados m_j , es posible obtener un entero comprendido entre 1 y $N-2$, redondeando por exceso el número real R_k , definido por la relación

$$R_k = m_j (N-2) \quad . \quad (3.11)$$

Sea k dicho entero. Entonces se procedera cambiar el ángulo de rotación ϕ_k , mediante el mismo procedimiento que se emplea para la elección primitiva de todos los ángulos de rotación en la cadena inicial. Si el nuevo valor de ϕ_k , coincide con el anterior, la cadena permanece inalterada, pero se contabiliza como una nueva configuración, lo que también se hace si ϕ_k se transforma en - uno de los otros dos valores posibles, de acuerdo con el modelo de tres isómeros rotacionales, en cuyo caso las - coordenadas de una parte de los eslabones de la cadena -



ORGANIGRAMA 3.1

habrán variado, y deberán ser recalculadas.

Para esta última posibilidad es conveniente, en orden al ahorro de tiempo de cálculo, hacer variar de posi
ción el menor número de eslabones posibles. Si se analiza lo que ocurre al cambiar un ángulo de rotación, se puede ver que dicho ángulo divide a la cadena en dos partes y to
dos los eslabones pertenecientes a una de ellas cambian - de posición, mientras que los que pertenecen a la otra - permanecen inmóviles, siendo igualmente válido elegir como parte inmóvil una u otra. Por tanto, se elige siempre como fija la parte que incluye mayor número de eslabones.

Así, cuando k es mayor o igual que $(N-2)/2$ se - mantienen fijos los primeros eslabones, o parte anterior de la cadena, y se varían los de índice superior a $k+2$. Cuando k es menor que $(N-2)/2$ se mantienen fijos los últi
mos eslabones, o parte posterior de la cadena, y se varían k y los de índice inferior a k .

Cuando es necesario modificar la parte posterior de la cadena, es decir cuando es necesario recalcular las coordenadas de los eslabones cuyos índices están comprendidos entre $k+3$ y $N+1$, estas nuevas coordenadas se evalúan de manera idéntica a como se evaluaron las primitivas. Ya se ha visto cómo es posible obtener las coordenadas del es
labón $k+3$, en función de l, θ, ϕ_k y de las coordenadas de - los eslabones $k, k+1$ y $k+2$. De igual manera se construyen sucesivamente las de los eslabones con índices superiores a $k+3$, hasta llegar al $N+1$.

La modificación de la parte superior, en los - casos en los que ésta sea más útil, se lleva a cabo de una manera semejante, considerando que el extremo inicial de la cadena es el eslabón $N+1$. Por tanto, las nuevas coordena-
das de k se obtienen también conociendo l, θ, ϕ_k y las coordenadas de los eslabones $k+1, k+2$ y $k+3$, que se toman como inmediatamente anteriores a él, ya que, como se puede observar

var, la rotación del enlace entre los eslabones k y $k+1$ con respecto al plano formado por los $k+1$, $k+2$ y $k+3$ se define a través del mismo ángulo ϕ_k que define la rotación del enlace entre los eslabones $k+3$ y $k+2$ con respecto al plano - formado por los $k+2$, $k+1$ y k . De la misma forma se recalculan las coordenadas de los eslabones de índice inferior a k , hasta llegar a las del eslabón 1, siempre en función de los tres de índices inmediatamente superiores al considerado.

Naturalmente, es necesario detectar las posibles interacciones prohibidas en las nuevas configuraciones. Al variar para cada configuración un único ángulo de rotación, estas interacciones sólo se pueden producir entre cada nuevo eslabón y los pertenecientes a la parte de la cadena - que permanece inmóvil. Así, al redefinir las coordenadas de un eslabón cualquiera, es necesario reclasificar a i en el archivo, de acuerdo con el nuevo valor de la coordenada x_i y hallar la distancia a la que se encuentra con respecto a los eslabones j que pertenezcan a su misma zona de archivo, o a las dos colindantes con ella, y que estén situados en la parte de la cadena que permanece inalterada. Si esta - distancia, R_{ij} , es menor que d , para algún j , la cadena debe ser rechazada y no se cuenta la configuración correspondiente, eligiéndose otro valor para k y ϕ_k , a partir de la anterior configuración. Por el contrario, si todas las nuevas posiciones de los eslabones son aceptables, se confirma la configuración hallada y, a partir de ella, se obtiene otra, eligiendo un nuevo k y siguiendo el mismo - proceso.

Cada vez que se acepta una configuración, se calculan las magnitudes que se quieren promediar, acumulándose sus valores en una suma, según se van simulando cadenas. Asimismo se lleva en cuenta el número de configuraciones aceptadas y, por tanto, siempre es posible obtener un va-

lor provisional de los promedios de dichas magnitudes.

Considérese que una de estas magnitudes se denomina M (por ejemplo R_{ij}^{+1} ó R_{ij}^{+2} para unos determinados i y j). Cuando se han contabilizado N_c configuraciones, el promedio será

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{n_c=1}^{N_c} M_{n_c}}{N_c}, \quad (3.12)$$

donde M_{n_c} es el valor de M con la configuración n_c .

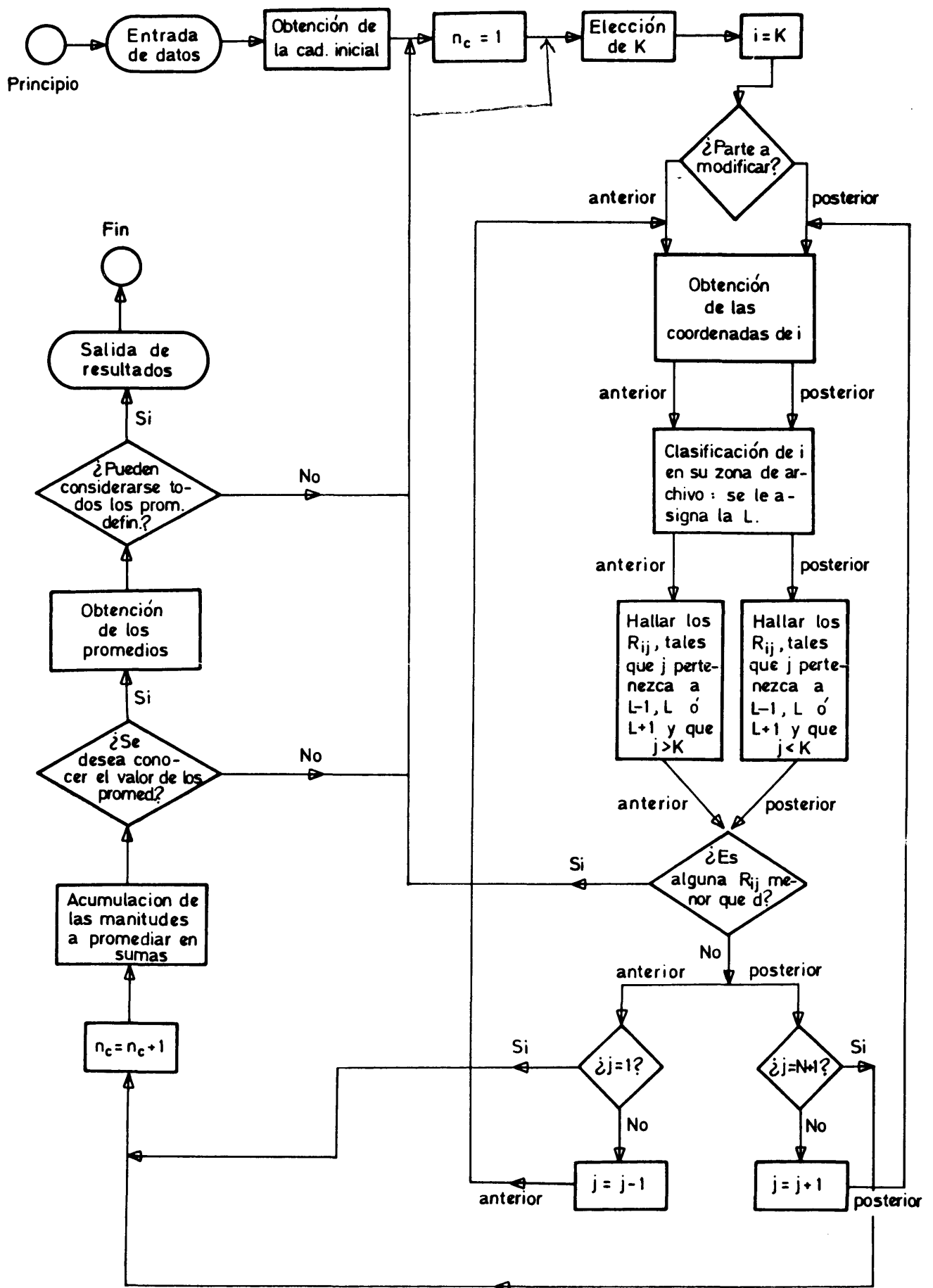
Estos promedios se evalúan cada cierto número dado de configuraciones, y cuando dicho número es suficientemente alto, de manera que simular más cadenas no produzca ninguna variación apreciable en cada $\langle M \rangle$ provisional, se considera que se ha llegado al resultado final.

El organigrama (3.2) resume todo el proceso de cálculo, mostrándose los distintos pasos seguidos para la simulación de cadenas y obtención de promedios.

Como ejemplo numérico real, se va a proceder a continuación a generar una cadena de 15 eslabones, y simular algunas de las distintas configuraciones posibles, con los parámetros de la cadena que se consideran correctos, es decir con

$$\begin{aligned} l &= 1,53 \text{ \AA} \\ \theta &= 112^\circ \\ \phi_g &= 60^\circ; P_g = 0,2311 \\ \phi_t &= 180^\circ; P_t = 0,5378 \\ \phi_{g'} &= 300^\circ; P_{g'} = 0,2311 \\ d &= 2,70 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3.13)$$

En la tabla (3.1) se expone la generación de la cadena inicial. En ella se aprecia que, por dos veces, se



ORGANIGRAMA 3.2

i	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$	m_{i-3}	ϕ_{i-3}
1	0	0	0	-	-
2	1,5300	0	0	-	-
3	2,1031	1,4186	0	-	-
4	1,6602	2,2157	1,2285	0,0933	60
5	2,2334	3,6343	1,2285	0,5596	180
6	1,7904	4,4314	2,4571	0,5181	180
7	2,2414	3,7715	3,7617	0,0724	60

Al obtener el eslabón 8 se detecta intersección con el 4.					

4	1,6602	2,2157	-1,2285	0,9766	300
5	2,1112	1,5558	-2,5331	0,9177	300
6	1,6683	2,3529	-3,7617	0,7164	180
7	2,2414	3,7715	-3,7617	0,0394	60

Al obtener el eslabón 8 se detecta intersección con el 4					

4	3,6331	1,4186	0	0,3781	180
5	4,2063	0,7093	-1,2285	0,1698	60
6	5,7363	0,7093	-1,2285	0,6158	180
7	6,3094	0	0	0,1662	60
8	7,8394	0	0	0,4556	180
9	8,4126	-0,7093	1,2285	0,2373	180
10	9,9426	-0,7093	1,2205	0,3232	180
11	10,5157	-1,4186	0	0,8039	300
12	10,0728	-2,8811	-0,0760	0,9146	300
13	10,6459	-3,5904	-1,3046	0,2521	180
14	10,2030	-5,0529	-1,3806	0,2813	180
15	10,7762	-5,7622	-2,6092	0,4193	180

Tabla 3.1.- Generación de una cadena inicial (Parámetros de la cadena según 3.13).

detecta una interacción entre los eslabones 4 y 8, que es causante del rechazo de la cadena. En ambos casos, ésto es debido a que ϕ_4 vale 60° y ϕ_5 resulta ser de 300° , es decir, se trata de configuraciones con la secuencia prohibida (gg').

En la tabla (3.2) se puede ver la simulación de - nuevas configuraciones, a partir de la cadena inicial, calculándose las coordenadas que varían. Como ya se dijo anteriormente, en algunos casos la nueva configuración es idéntica a la preferente, ya que el ϕ_k elegido resulta ser el - que figuraba antes de intentar el cambio. En una de las nuevas configuraciones se produce una interacción no permitida entre los eslabones 8 y 12, debido a que se produce la secuencia gg'. En efecto, en ella ϕ_9 sigue valiendo 300° y ϕ_{10} pasa a ser de 60° . También son posibles interacciones prohibidas entre eslabones más alejados, sin que para ello deba existir en la configuración una de dichas secuencias gg', aunque en este ejemplo práctico ésto no se produzca.

En las figuras (3.1) y (3.2) se pueden observar proyecciones de la cadena inicial y de la última configuración permitida descrita en la tabla (3.2), sobre el plano x-y. A pesar de que el número de configuraciones considerado en este ejemplo es muy pequeño, pueden advertirse ya modificaciones sustanciales en la forma de la cadena en esta última configuración con respecto a la de la cadena inicial.

Naturalmente, al poder variar los eslabones extremos de la cadena, tendrán que quedar tres centrales fijos, ya que el número de ángulos de rotación modificables en ella es inferior en tres al de eslabones.

3.3.- Cálculo de promedios exactos.

Como ya se ha dicho, es posible obtener promedios cuadráticos de magnitudes asociadas a una cadena en

¿Cambio?	k	ϕ_k	i	x(Å)	y(Å)	z(Å)
SI	2	180	2	1.5300	2.1279	1.2285
			1	0.0000	2.1279	1.2285
NO						
NO						
NO						
SI	12	300	15	10.6540	-5.8527	-0.1568
NO						
SI	6	60	6	5.7363	0.7093	1.2285
			5	4.2063	0.7093	1.2285
			4	3.6331	-0.7093	1.2285
			3	2.1031	-0.7093	1.2285
			2	1.5300	-2.1279	1.2285
			1	0.0000	-2.1279	1.2285
NO						
NO						
NO						
NO						
NO						
NO						
NO						
SI	10	300	13	10.5238	-3.6809	1.1478
			14	10.0808	-5.1434	1.0717
			15	8.5589	-5.2779	0.9909
NO						
NO						
SI	12	60	15	10.6540	-5.8527	-0.1568
NO						
NO						
SI	8	60	11	10.5157	0.7093	1.2285
			12	10.0728	1.5064	0.0000
Se detecta interacción entre el 8 y el 12.						

TABLA 3.2.-Generación de configuraciones.

Se parte de la cadena inicial de la tabla 3.1

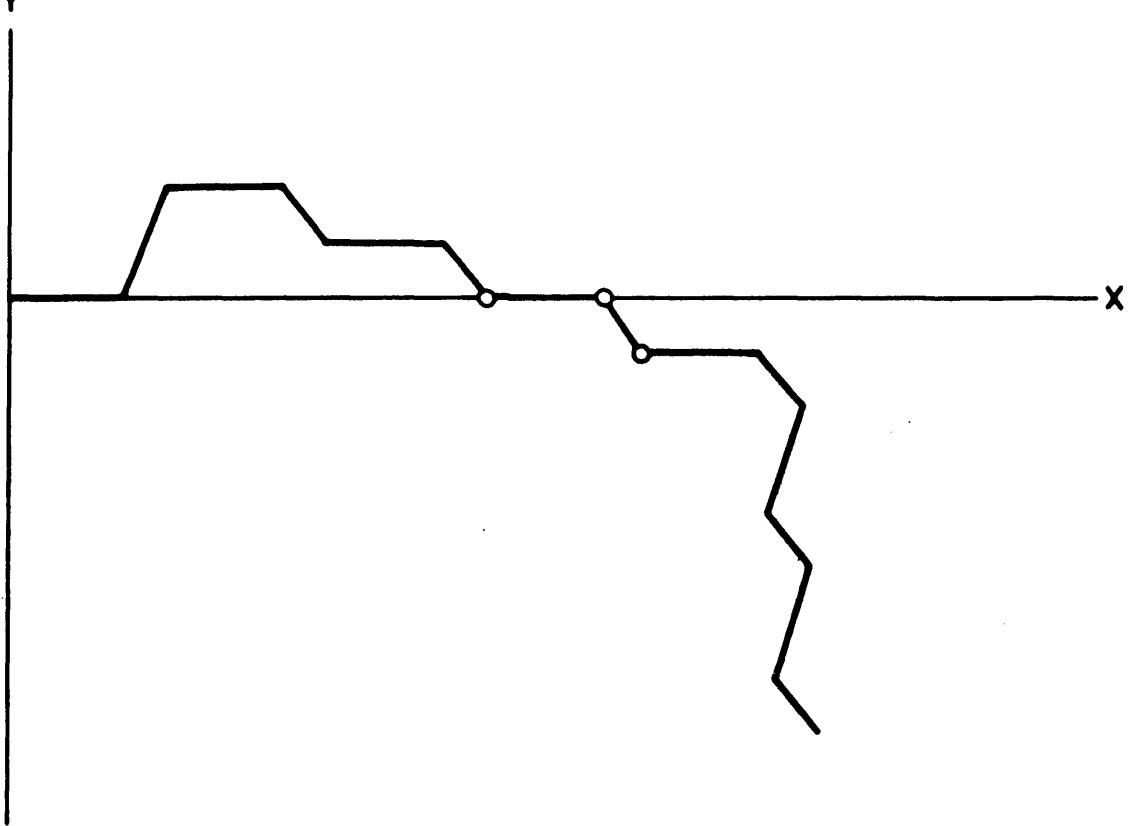


FIGURA 3.1

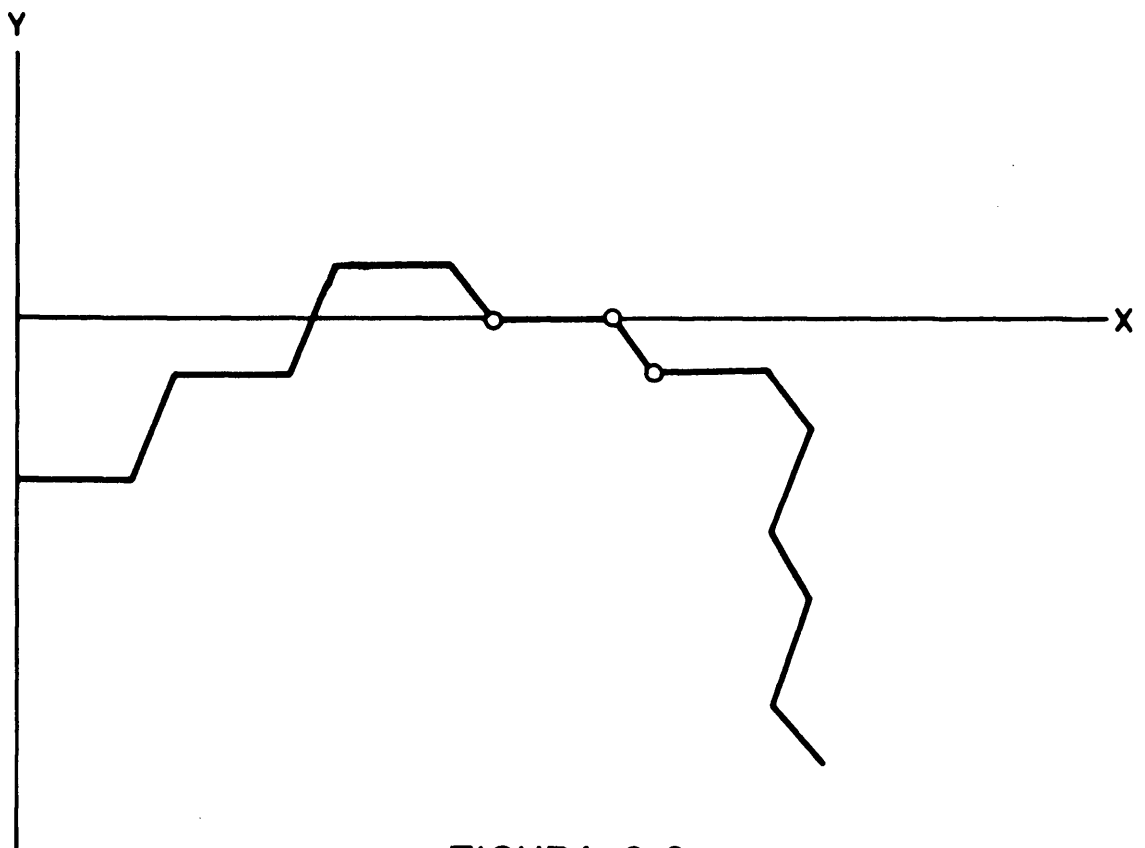


FIGURA 3.2

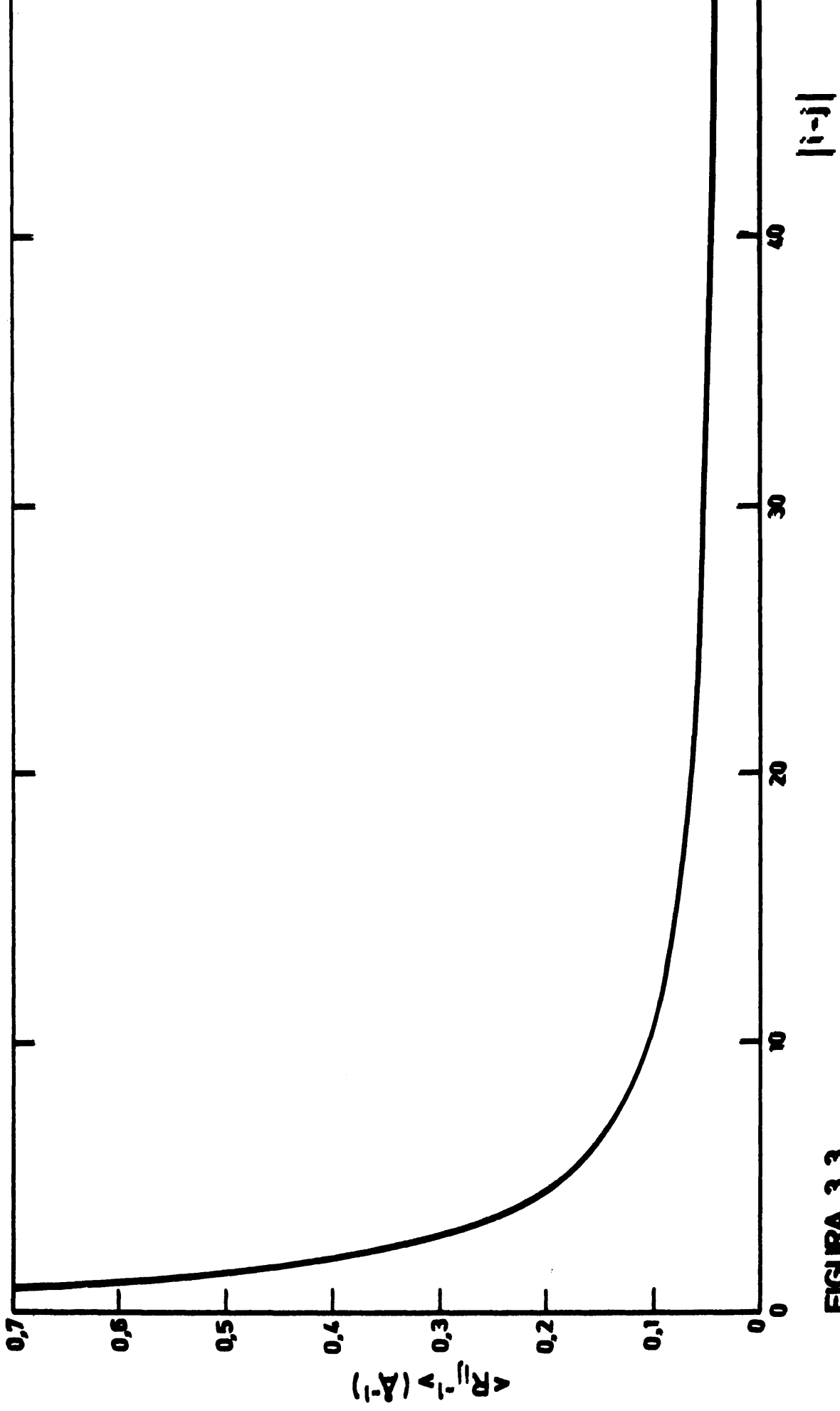


FIGURA 3.3

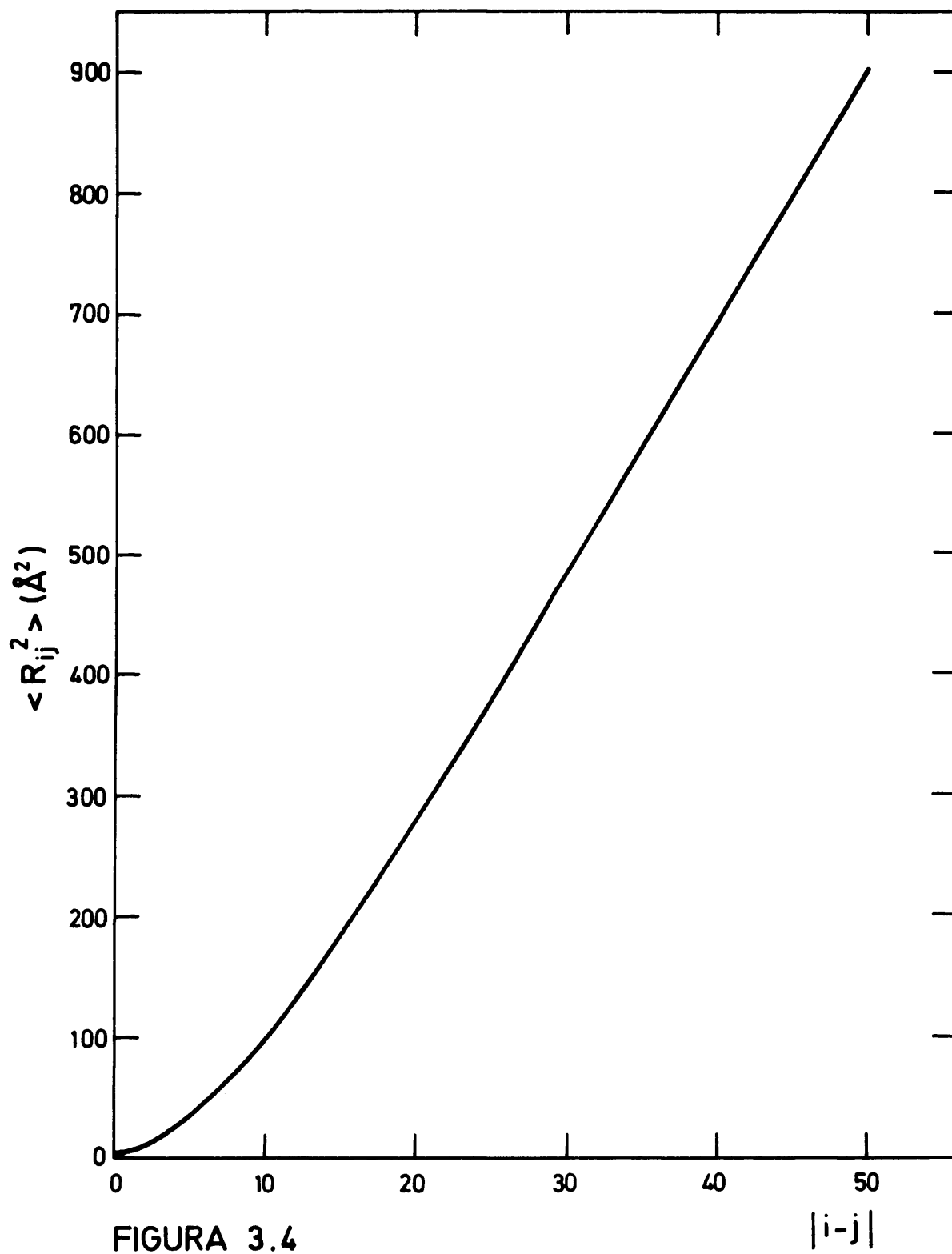


FIGURA 3.4

disolución, mediante procedimientos analíticos exactos, siempre que la cadena se encuentre en condiciones θ , es decir, - que sus interacciones con el disolvente compensen a las de largo alcance entre sus propios eslabones, con lo que desaparece el efecto de volumen excluido.

El esquema teórico propuesto en el capítulo II incluye el promedio cuadrático de la distancia extremo-extremo de la cadena $\langle r^2 \rangle_A$, que se calcula teniendo en cuenta la serie de interacciones de corto alcance que se introducen en la matriz de coordenadas $(\bar{A})_{\text{mod.}}$. Esta matriz se construye, a su vez, en función de promedios cuadráticos de distancias entre eslabones próximos. Para calcular todos ellos, es posible utilizar procedimientos analíticos y con ello se evita tener que consumir una gran cantidad de tiempo de cálculo que se emplearía, usando métodos de simulación para estas evaluaciones.

A continuación se va a describir la obtención de promedios cuadráticos de

- a) distancias extremo-extremo para cadenas con rotación impedida.
- b) distancias extremo-extremo para cadenas con rotación impedida e interacción entre eslabones, separados por tres intermedios a lo largo de la cadena.
- c) distancias intramoleculares de cadenas muy cortas con distintas interacciones. Para estas cadenas se obtienen, además, los promedios recíprocos correspondientes.

Asímismo es posible calcular, para todas las cadenas mencionadas, el radio de giro cuadrático medio, definido como

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{(N+1)} \sum_{i=1}^{N+1} |\vec{S}_i|^2, \quad (3.14)$$

donde \vec{S}_i es el vector, que va del centro de gravedad de la

cadena al eslabón i. Esta magnitud es de gran utilidad y va a ser empleada en este trabajo más adelante. Es posible relacionarla con las distancias cuadráticas intramoleculares a través de la expresión (29).

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} \langle R_{ij}^2 \rangle \quad (3.15)$$

Para el caso a), y siguiendo el método propuesto por Borseellino (40), teniendo en cuenta que los isómeros rotacionales considerados son tales que $\langle \sin \phi \rangle = 0$, se llega a que

$$\langle r^2 \rangle = l^2 \sum_{k=1}^2 A_k \frac{N(1-\lambda_k^2) - 2\lambda_k(1-\lambda_k^N)}{(1-\lambda_k)^2}, \quad (3.16)$$

donde λ_k son las raíces de la ecuación

$$\lambda^2 a_1 \lambda + a_2 = 0, \quad (3.17)$$

siendo

$$a_1 = -(\sigma_1 - \langle \cos \phi \rangle) \quad (3.18)$$

$$a_2 = a_1 \langle \cos \phi \rangle + \sigma_2 \quad (3.19)$$

$$\sigma_1 = -\cos \theta + \langle \cos \phi \rangle - \cos \theta \langle \cos \phi \rangle \quad (3.20)$$

$$\sigma_2 = \cos \theta \langle \cos \phi \rangle + \langle \cos \phi \rangle - \cos \theta \langle \cos \phi \rangle, \quad (3.21)$$

A_1 y A_2 se definen según las expresiones

$$A_1 = (-\cos \theta - \lambda_2) / (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (3.22)$$

$$A_2 = 1 - A_1 \quad (3.23)$$

Además, el cálculo de $\langle S^2 \rangle$ se efectúa mediante la ecuación

$$\langle S^2 \rangle = (N+1)^2/6 \sum_{k=1}^N A_k \left[\frac{1+\Lambda_k}{1-\Lambda_k} + \frac{1}{N+1} \frac{1-6\Lambda_k-\Lambda_k^2}{(1-\Lambda_k^2)} + \frac{12\Lambda_k^2}{N(N+1)^2} \right. \\ \left. \frac{N(1-\Lambda_k)-\Lambda_k(1-\Lambda_k^N)}{(1-\Lambda_k^4)} \right] \quad (3.24)$$

Las tablas (3.3) y (3.4) contienen los $\langle r^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$ obtenidos por nosotros para distintos valores de $N+1$, considerando rotación impedida con las probabilidades definidas en (3.13), y considerando rotación libre, respectivamente. Para el primero de los casos $\langle \cos \phi \rangle = -0,3066$ y para el segundo $\langle \cos \phi \rangle = 0$.

En la tabla (3.5) se exponen los valores de $\langle r^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$ frente a $N+1$ obtenidos con los parámetros de cadena

$$\begin{aligned} l &= 1,54 \text{ \AA} \\ \theta &= 109^\circ 28' \\ \phi_g &= 60^\circ ; p_g = 1/6 \\ \phi_t &= 180^\circ ; p_t = 2/3 \\ \phi_{g'} &= 300^\circ ; p_{g'} = 1/6 \end{aligned} \quad , \quad (3.25)$$

correspondiendo las nuevas probabilidades a las predichas para 25°C en una cadena tal que la posición t se encuentra en un nivel energético inferior en $0,8 \text{ Kcal./mol}$ a los de la g y la g' . Este modelo de cadena ha sido utilizado previamente en la elaboración de una teoría hidrodinámica por Perico-Rossi (9), cuyos resultados se compararán en el próximo capítulo con los nuestros, y es una aproximación que pretende dar cuenta de todas las interacciones de corto alcance para el polimetileno. A estas nuevas probabilidades le corresponde $\langle \cos \phi \rangle = -0,5$.

En el caso b) es útil seguir el método propuesto por Flory (29), que incluye la consideración de interaccio

N+1	$\langle r^2 \rangle (\text{\AA})^2$	$\langle S^2 \rangle (\text{\AA})^2$
2	2.34	0.585
3	6.44	1.235
4	12.42	2.020
5	19.44	2.918
6	27.30	3.913
7	35.69	4.989
8	44.49	6.135
9	53.55	7.337
10	62.81	8.588
11	72.20	9.880
12	81.68	11.207
13	91.22	12.564
14	100.81	13.948
15	110.43	15.354
16	120.08	16.779
17	129.74	18.222
18	139.41	19.680
19	149.09	21.150
20	158.77	22.633
21	168.46	24.126
22	178.14	25.628
23	187.84	27.139
24	197.53	28.657
25	207.22	30.181
26	216.92	31.712
31	265.39	39.438
36	313.86	47.254
41	362.34	55.128
46	410.82	63.044
51	459.29	70.989

TABLA 3.3

Rotación impedida.

Parámetros de la ecuación (3.13)

Método de Borsellino.

N+1	$\langle r^2 \rangle (\text{\AA})^2$	$\langle S^2 \rangle (\text{\AA})^2$
2	2.34	0.585
3	6.44	1.235
4	11.19	1.943
5	16.18	2.689
6	21.28	3.463
7	26.39	4.254
8	31.54	5.060
9	36.67	5.875
10	41.82	6.697
11	46.97	7.525
12	52.11	8.358
13	57.25	9.194
14	62.40	10.032
15	67.55	10.873
16	72.69	11.720
17	77.84	12.561
18	82.98	13.406
19	88.13	14.253
20	93.27	15.101
21	98.42	15.950
22	103.56	16.800
23	108.71	17.650
24	113.86	18.501
25	119.00	19.352
26	124.14	20.204
31	149.67	24.468
36	175.60	28.739
41	201.32	33.014
46	227.05	37.291
51	252.78	41.570

TABLA 3.4

Rotación libre.

N+1	$\langle r^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle$
2	2.37	0.593
3	6.32	1.230
4	12.91	2.042
5	20.73	3.000
6	30.07	4.095
7	40.28	5.308
8	51.39	6.628
9	63.09	8.041
10	75.34	9.539
11	87.97	11.110
12	100.9	12.749
13	114.2	14.446
14	127.6	16.197
15	141.2	17.996
16	154.9	19.838
17	168.7	21.718
18	182.7	23.634
19	196.6	25.581
20	210.7	27.557
21	224.7	29.559
22	238.8	31.586
23	253.0	33.633
24	267.1	35.701
25	281.3	37.787
26	295.5	39.890
31	366.5	50.611
36	437.6	61.594
41	508.7	72.760
46	579.8	84.058
51	651.0	95.454

TABLA 3.5

Método de Borsellino.
Parám. ecua. (3.25).

N+1	$\langle r^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle$
2	2.33	0.585
3	6.43	1.235
4	12.42	2.020
5	20.85	3.025
6	30.55	4.135
7	41.70	5.383
8	54.00	6.761
9	67.25	8.258
10	81.35	9.864
11	96.14	11.571
12	111.50	13.370
13	127.4	15.253
14	143.7	17.215
15	160.4	19.248
16	177.4	21.347
17	194.6	23.507
18	212.1	25.723
19	229.7	27.991
20	247.6	30.307
21	265.5	32.667
22	283.6	35.069
23	301.7	37.509
24	320.0	39.985
25	338.3	42.493
26	356.6	45.033
31	449.1	58.123
36	542.1	71.730
41	635.4	85.716
46	728.8	99.984
51	822.2	114.47

TABLA 3.6

Método de Flory.
Parám. ecua. (3.13).

nes de primer orden (correspondientes a lo que hasta aquí se ha denominado rotación impedida), e interacciones de segundo orden entre eslabones separados por tres intermedios a lo largo de la cadena. El procedimiento es muy general, y aplicado a nuestro objetivo, es decir, al cálculo de promedios de distancias cuadráticas extremo-extremo en la cadena de polimetileno, se llega a la expresión

$$\langle r^2 \rangle = 2Z^{-1} \vec{r}^* \vec{q}^{(n)} \vec{r} \quad , \quad (3.26)$$

donde los símbolos se definen de acuerdo con el esquema - que se describe en el apéndice A3.

En la tabla (3.6) se muestran valores de $\langle r^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$, éstos últimos obtenidos empleando la ecuación (3.15), calculados en este trabajo a partir de la expresión (3.26). Los resultados se presentan en función de $N+1$ y corresponden al polimetileno, usando los parámetros de la cadena - expuestos en (3.13), a excepción de d , que son consistentes con los resultados para σ , parámetro molecular empleado en la ecuación (3.26), definido y obtenido para el polimetileno en el apéndice A₃, ecuaciones (A3.13) y (A3-17). Para el otro parámetro, ω , que representa a las interacciones de segundo orden, definido según (A3.14), se emplea el valor que figura en (A3.17).

Estos valores servirán de comparación más adelante para los que proporciona el método de simulación descrito en el apartado (2.2).

Por último, con respecto al caso c), o sea para la obtención de promedios intramoleculares de cadenas muy cortas, en función de las distintas correlaciones que se quieran introducir en ellas, se ha utilizado un método de cuenta exacta de todas las configuraciones posibles. Se ha considerado la probabilidad relativa de cada una de ellas

con respecto a las demás, dado que para una cadena de $N+1=6$ (máximo valor que se considerará aquí), el número de ellas es aún muy pequeño.

Las distancias intramoleculares han sido halladas o bien mediante cálculo directo, en los casos en que éste es trivial, o bien aprovechando trozos de cadenas de número de eslabones más elevados, que han sido generadas para la obtención de promedios por el método de simulación de Monte-Carlo. En la tabla (3.7) se detallan todos los promedios hallados.

A continuación se describen los cálculos de promedios de distancias entre los eslabones extremos de una cadena con $N+1=6$, como ejemplo ilustrativo. En él se utilizan los parámetros de la cadena expresados en (3.13). Por tanto se incluye rotación impedida y las interacciones de segundo orden se introducen mediante un potencial de esferas rígidas. (Es decir, se supone que $P_{gg}=0$).

El número de configuraciones posibles es $3^{(N-2)}=27$, de las que se descartan aquellas que incluyen secuencias gg' . Estas son

$gg't; g'gt; tgg'; tg'g; gg'g; ggg'; gg'g'; g'gg'; g'g'g; g'gg,$

con lo que quedan diecisiete configuraciones no rechazadas. Estas se clasifican según los distintos valores de sus probabilidades y de las distancias extremo-extremo que resultan, según el esquema siguiente:

$$\text{Grupo (1)} \equiv \begin{cases} g'g'g' \\ ggg \end{cases} \begin{cases} P_r(1) = 2(0,2311)^2 = 0,0246 \\ r^2(1) = 22,07 (\text{\AA})^2 ; r^{-1}(1) = 0,2128(\text{\AA})^{-1} \end{cases}$$

Promedios de distancias entre eslabones para cadenas cortas

Distancias que no dependen de $N+1$:

$$|i-j|=1; \langle r_{ij}^2 \rangle = 2,3409(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,6536(\bar{A}^{-1})$$

$$|i-j|=2; \langle r_{ij}^2 \rangle = 6,4356(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,3942(\bar{A}^{-1})$$

$N+1=4$;

$$\text{Rot. imp. } |i-j|=3; \langle r_{ij}^2 \rangle = 12,42(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,2905(\bar{A}^{-1})$$

$$\text{Rot. libre } |i-j|=3; \langle r_{ij}^2 \rangle = 11,19(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,3056(\bar{A}^{-1})$$

$N+1=5$;

Con interacciones de 2° orden:

$$|i-j|=3; \langle r_{ij}^2 \rangle = 12,81(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,2858(\bar{A}^{-1})$$

$$|i-j|=4; \langle r_{ij}^2 \rangle = 20,9(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,2220(\bar{A}^{-1})$$

Con rot. imp. (sin int. 2° orden).

$$|i-j|=4; \langle r_{ij}^2 \rangle = 19,42(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,2379(\bar{A}^{-1})$$

Con rot. libre

$$|i-j|=4; \langle r_{ij}^2 \rangle = 16,19(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,2655(\bar{A}^{-1})$$

$N+1=6$

Con interacciones de 2° orden:

$$|i-j|=3; \langle r_{ij}^2 \rangle = 12,87(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,2849(\bar{A}^{-1})$$

$$|i-j|=4; \langle r_{ij}^2 \rangle = 21,20(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,2202(\bar{A}^{-1})$$

$$|i-j|=5; \langle r_{ij}^2 \rangle = 30,65(\bar{A}^2); \langle r_{ij}^{-1} \rangle = 0,1836(\bar{A}^{-1})$$

Tabla 3.7.- Parámetros fijos: $l=1,53\bar{A}$; $\theta=112^\circ$; Para rotación im
pedida, probabilidades dadas en (3.13); Interacciones de 2° or
den con exclusión de las secuencias gg'.

$$\text{Grupo (2)} \equiv \begin{pmatrix} ggt \\ g'g't \\ tgg \\ tg'g' \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} P_r(2) &= 4(0,2311)^2 0,5378 = 0,1149 \\ r^2(2) &= 22,47(\bar{A})^2 ; r^{-1}(2) = 0,2110(\bar{A})^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Grupo (3)} \equiv \begin{pmatrix} ttg \\ ttg' \\ gtt \\ g'tt \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} P_3(3) &= 4(0,5378)^2 0,2311 = 0,2672 \\ r^2(3) &= 28,88(\bar{A}) ; r^{-1}(3) = 0,1862(\bar{A})^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Grupo (4)} \equiv \begin{pmatrix} gtg \\ g'tg' \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} P_r(4) &= 2(0,2311)^2 0,5378 = 0,05744 \\ r^2(4) &= 22,84 (\bar{A})^2 ; r^{-1}(4) = 0,2092(\bar{A})^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Grupo (5)} \equiv \begin{pmatrix} gtg' \\ g'tg \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} P_r(5) &= 2(0,2311)^2 0,5378 = 0,05744 \\ r^2(5) &= 28,88 (\bar{A})^2 ; r^{-1}(5) = 0,1862(\bar{A})^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Grupo (6)} \equiv \begin{pmatrix} ttt \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} P_r(6) &= (0,5378)^3 = 0,1555 \\ r^2(6) &= 40,95(\bar{A})^2 ; r^{-1}(6) = 0,1562(\bar{A})^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Grupo (7)} \equiv \begin{pmatrix} tgt \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} P_r(t) &= 2(0,5378)^2 0,2311 = 0,1336 \\ r^2(7) &= 34,92(\bar{A})^2 ; r^{-1}(7) = 0,1692(\bar{A})^{-1} \end{aligned}$$

$P_r(i)$ son las probabilidades relativas de los grupos y se hallan a partir de las de cada isómero rotacional que determina la secuencia, ya que, al ser independientes las interacciones (han sido rechazadas las que no lo eran), la probabilidad de cada secuencia es el producto de las de los isómeros que contiene. Sin embargo no están normalizadas, ya que no se consideran las de las secuencias excluídas. Por tanto, es necesario normalizar a 1, con lo que resultan las nuevas probabilidades $P_r'(i)$.

$$P_r'(1) = 0,03034 ; P_r'(2) = 0,1417 ; P_r'(3) = 0,3296 ; P_r'(4) = 0,07086 ;$$

$$P_r'(5) = 0,07086 ; P_r'(6) = 0,1918 ; P_r'(7) = 0,1648.$$

Entonces es posible obtener directamente los promedios, ya que

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^{N_g} p'_i(i) r^2(i) \quad , \quad (3.27)$$

donde N_g es el número de grupos posibles, que aquí es siete. El resultado en este caso es $\langle r^2 \rangle = 30,65 (\text{\AA})^2$.

Asímismo

$$\langle r^{-1} \rangle = \sum_{i=1}^{N_g} p'_i(i) r^{-1}(i) \quad , \quad (3.28)$$

resultando para $N+1=6$, $\langle r^{-1} \rangle = 0,1836 (\text{\AA})^{-1}$.

De igual manera se procede en todos los casos, - adoptando las probabilidades para cada grupo a considerar, de acuerdo con las interacciones que se encuentran presentes en la cadena.

Así, un caso algo complejo se plantea al hallar - los promedios de las distancias entre eslabones separados por dos intermedios en una cadena de $N+1=5$.

Para estos eslabones sólo es preciso tener en - cuenta los tres distintos isómeros rotacionales, correspondiendo a ellas las siguientes distancias

$$R_{ij}(g) = R_{ij}(g') = 3,029 \text{\AA} ; R_{ij}(t) = 3,9003 \text{\AA} ; \text{ para } |i-j|=3. \quad (3.29)$$

El problema que se plantea al hallar los promedios, es el de dar una descripción del rasto de las interacciones que se producirán entre eslabones más alejados. Como las secuencias gg' y $g'g$ van a ser rechazadas, y considerando que la probabilidad de que delante o detras de un isómero g aparezca uno g' es 0,2311, la existencia de isómeros g se verá reducida, resultando

$$p_g = 0,2311(1-0,2311) = 0,1777 \quad , \quad (3.30)$$

y para p_g , se logra el mismo resultado. Sin embargo, la - probabilidad del isómero t seguirá siendo la misma, ya que su existencia impide la formación de las secuencias prohibidas. Por tanto habrá que normalizar a 1 las tres probabilidades, obteniéndose

$$p'_g = p'_g = 0,1990 \quad ; \quad p'_t = 0,6021 \quad . \quad (3.31)$$

Entonces

$$\langle R_{ij}^2 \rangle = 12,81 (\text{\AA})^2 \quad (3.32)$$

y

$$\langle R_{ij}^{-1} \rangle = 0,2858 (\text{\AA})^{-1} \quad (3.33)$$

para

$$|i-j| = 3 \quad \text{y} \quad N+1 = 5 \quad .$$

mientras que en el caso mucho más simple consistente en no considerar en dicha cadena interacciones de segundo orden y suponer rotación libre ($p_t = p_g = p_g = \frac{1}{3}$), se obtiene

$$\langle R_{ij}^2 \rangle = 11,18 (\text{\AA})^2 \quad (3.34)$$

y

$$\langle R_{ij}^{-1} \rangle = 0,3056 (\text{\AA})^{-1} \quad , \quad (3.35)$$

para $|i-j| = 3$ y cualquier valor de $N+1$.

Por tanto, es preciso tener presentes todas las posibles interacciones que afecten a las probabilidades de existencia de las secuencias para la cadena, que se estén estudiando en cada momento.

3.4.- Criterios de validez de los cálculos.

En el apartado (3.2) se ha descrito un método para la obtención de promedios de distancias intramoleculares mediante simulación de cadenas. Ahora se exponen los criterios seguidos para la comprobación de los resultados que se han logrado por aplicación de dicho método al cálculo de los promedios $\langle R_{ij}^2 \rangle$ y $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$, así como los criterios para determinar los límites del error que estos resultados pueden arrastrar.

Es conveniente hacer constar que los promedios $\langle R_{ij}^2 \rangle$ y $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ se hallan suponiendo que no dependen de i y j por separado, sino de $|i-j|$. Para cada configuración se va a obtener, por tanto, un valor promedio de los R_{ij}^2 o R_{ij}^{-1} correspondientes a todos los pares de eslabones para los que se cumple que $|i-j|$ tenga un valor fijo en cada caso considerado. Dicho promedio será equivalente a M_n según la expresión (3.12). La conveniencia de esta aproximación será discutida en el apartado (3.6).

Las primeras cadenas simuladas lo fueron considerando tan solo las interacciones producidas por la rotación impedida y con los parámetros moleculares expresados en (3.25). Como ya se ha dicho, Perico y Rossi (9) utilizaron una cadena semejante para calcular promedios, pero los recíprocos los hallaron por un procedimiento de simulación sobre una red tetraédrica.

En la tabla (3.8) se muestran los valores obtenidos con nuestro método de simulación para $\langle R_{ij}^2 \rangle$ y $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ frente a $N+1$, pudiéndose ver que los $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ presentan con respecto a los de Perico-Rossi, diferencias que no son nunca superiores al 1%. Además, es de señalar que, en este caso, $\langle R_{ij}^2 \rangle$, para un valor dado de $|i-j|$, es idéntico a $\langle r^2 \rangle$ para una cadena de $N=|i-j|$, ya que no existen interac

$ i-j $	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$	$\langle R_{ij}^2 \rangle$
1	0.6494	2.37
2	0.3976	6.32
3	0.2829	12.9
4	0.2290	20.7
5	0.1942	30.0
6	0.1683	40.4
7	0.1522	51.4
8	0.1381	62.7
9	0.1292	75.1
10	0.1199	88.0
11	0.1143	100.8
12	0.1078	113.9
13	0.1041	127.4
14	0.0984	141.2

TABLA 3.8
Parám. ec. (3.25)

$ i-j $	$\langle R_{ij}^2 \rangle$
1	2.34
2	6.41
3	12.4
4	19.3
5	27.3
6	35.3
7	44.4
8	53.5
9	62.8
10	72.2
11	81.0
12	90.4
13	99.9
14	109.6
15	119.1
16	128.7
17	138.4
18	148.1
19	157.7
20	167.5

TABLA 3.9
Parám. ec. (3.13)

Obtenidos por simulación, sin detectar interacciones
para $|i-j| > 3$.

ciones entre eslabones separados por más de dos intermedios. Por tanto, los $\langle R_{ij}^2 \rangle$ deben concordar con los de la tabla (3.5), obtenidos mediante el método de Borsellino. Efectivamente así ocurre, dentro del margen de error antes señalado.

Asimismo se simularon cadenas con los parámetros descritos en (3.13), es decir, con los valores que en este trabajo se consideran reales, pero suponiendo que no existen interacciones entre eslabones para los que $|i-j| > 3$. Los promedios $\langle R_{ij}^2 \rangle$ frente a $|i-j|$ obtenidos de esta forma se encuentran en la tabla (3.9), donde se puede comprobar que, dentro del intervalo de error del 1%, coinciden con los $\langle r^2 \rangle$ frente a $N+1$ calculados por el método de Borsellino, que figuran en la tabla (3.3), cuando se hace $|i-j|=N$.

En todos estos cálculos reseñados no es necesaria la detección de interacciones entre eslabones espacialmente próximos, por lo que estas coincidencias entre los resultados provenientes de otros métodos y los logrados a partir del nuestro de simulación inducen a confiar en la parte de este último que no se refiere a dicha detección de interacciones.

Con el fin de comprobar totalmente nuestro procedimiento, se llevó a cabo la búsqueda de eslabones interaccionantes mediante dos sistemas distintos para la organización de los archivos. En uno de ellos se procede incluir en una lista a todos los eslabones que se encuentran en cada zona de valores de la coordenada x . En el otro se procede a construir un mecanismo en el que a cada eslabón perteneciente a una zona se le asocia otro, ya archivado, también perteneciente a ella, de manera que conociendo uno de ellos se puedan ir enumerando todos los demás, con lo que se consigue la reconstrucción del trozo de archivo corres-

pondiente a dicha zona, sin utilizar todos los eslabones agrupados en ella en cada momento. Con respecto al cálculo en ordenador es de señalar que el primero de los sistemas expuestos ocupa una mayor cantidad de posiciones de memoria, aunque es más rápido en relación al otro. Para ambos se comprobó, mediante varios ejemplos, que detectan las mismas interacciones y que, por tanto producen iguales resultados. Esto ocurre también si se sigue la búsqueda directamente con todos los eslabones de la cadena de posible interacción mutua, sin considerar archivo alguno. Por tanto, parece razonable pensar que el método propuesto funciona de manera correcta.

Por último, se va a describir la manera de probar la autoconsistencia de promedios. Naturalmente, al ir aumentando el número de cadenas simuladas los promedios se van acercando a un valor límite, que debe coincidir con el real. La rapidez con que se alcance la convergencia depende de un gran número de factores, siendo los principales

- a) Número de eslabones de la cadena. Al aumentar este número, la convergencia se hace más lenta.
- b) Naturaleza del promedio. Los $\langle R_{ij}^2 \rangle$ convergen más lentamente que los $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
- c) Consideración de interacciones. Este factor influye de manera menos predecible que los dos anteriores. En general puede decirse que la consideración de todas las interacciones es el caso que favorece más la convergencia.
- d) Factores aleatorios. Como ya se ha dicho, para efectuar los sorteos propios del método, se utiliza una serie de números reales al azar que se construye a partir de un entero (N_1), suministrado como dato de partida. La elección de este entero, que es arbitraria, tiene una gran influencia sobre la construcción de la cadena inicial, sobre las consiguientes configuraciones y, por tanto, sobre la rapidez de convergencia.

Por ello el procedimiento que se sigue hace uso de varios N_1 de partida. Primero se generan cadenas con un N_1 determinado, obteniéndose los promedios cada vez que se alcanza un número dado de configuraciones. Si los promedios permanecen dentro de un margen de fluctuación previamente establecido, aunque se aumente el número de cadenas generadas, se fijan como valores provisionales. A continuación se sigue el mismo método a partir de otro N_1 que proporciona configuraciones totalmente distintas a las anteriores. Si los nuevos resultados se encuentran dentro del intervalo de error atribuido a los anteriores, se adjudica el valor definitivo como intermedio entre ambos. Si, por el contrario, existen diferencias mayores entre ambos resultados, se procede a nuevos cálculos hasta que se logran unos promedios suficientemente bien establecidos.

Para una mayor clarificación, con este propósito, se tiene en cuenta también la variación de los promedios con $|i-j|$, de tal manera, que en los casos de discrepancia entre dos promedios obtenidos con dos N_1 distintos, para un determinado valor de $|i-j|$, se escoge aquél que resulta más coherente con el comportamiento de los demás con respecto a $|i-j|$.

En la tabla (3.10) se establecen, como caso práctico, los promedios $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ para una cadena de $N+1=41$, considerando todas las interacciones y con los parámetros moleculares expresados en (3.13). Como puede observarse, el margen de error del 1% puede ser considerado en este caso suficientemente amplio, aunque lo rebasen algunos de los valores no definitivos que se han calculado.

El número de cadenas a generar es siempre muy alto, llegando a alcanzarse, en los casos en que la convergencia se ve particularmente desfavorecida las 500.000, lo que representa un tiempo de cálculo elevado. La veloci

(i-j)	1ª Gen.	2ª Gen.	3ª Gen.	Resultado
3	0.2831	0.2824	0.2824	0.2826
4	0.2195	0.2192	0.2188	0.2192
5	0.1818	0.1815	0.1810	0.1814
6	0.1555	0.1557	0.1553	0.1555
7	0.1370	0.1372	0.1368	0.1370
8	0.1232	0.1233	0.1229	0.1231
9	0.1125	0.1124	0.1121	0.1123
10	0.1039	0.1038	0.1035	0.1037
11	0.0969	0.0966	0.0967	0.0967
12	0.0911	0.0907	0.0909	0.0909
13	0.0862	0.0857	0.0860	0.0860
14	0.0819	0.0814	0.0818	0.0818
15	0.0783	0.0777	0.0781	0.0781
16	0.0751	0.0746	0.0750	0.0750
17	0.0723	0.0718	0.0722	0.0720
18	0.0698	0.0692	0.0697	0.0697
19	0.0675	0.0670	0.0674	0.0674
20	0.0654	0.0649	0.0654	0.0654
21	0.0636	0.0631	0.0635	0.0635
22	0.0619	0.0614	0.0618	0.0618
23	0.0603	0.0598	0.0603	0.0603
24	0.0589	0.0584	0.0589	0.0589
25	0.0576	0.0571	0.0575	0.0575
26	0.0564	0.0558	0.0563	0.0563
27	0.0554	0.0547	0.0552	0.0552
28	0.0544	0.0536	0.0541	0.0541
29	0.0534	0.0526	0.0531	0.0531
30	0.0525	0.0517	0.0522	0.0522
31	0.0517	0.0509	0.0513	0.0513
32	0.0510	0.0501	0.0505	0.0505
33	0.0502	0.0494	0.0498	0.0498
34	0.0496	0.0487	0.0491	0.0491
35	0.0490	0.0480	0.0484	0.0484
36	0.0484	0.0475	0.0478	0.0478
37	0.0478	0.0469	0.0472	0.0472
38	0.0472	0.0464	0.0467	0.0467
39	0.0467	0.0459	0.0462	0.0462
40	0.0463	0.0455	0.0458	0.0458

TABLA (3.10)

dad de generación de cadenas es variable, y depende de muchos factores, entre ellos algunos aleatorios, pudiéndose calcular que, en el ordenador UNIVAC 1108 se generan, por término medio, unas 400 cadenas de $N+1=51$ por minuto, incluyendo todas las interacciones. La relación entre el número de eslabones y el tiempo de cálculo, t_c , no ha podido ser bien establecida, pero puede decirse que, de forma general,

$$t_c = KN^{a_t} \quad , \quad (3.36)$$

siendo a_t una constante que varía, según los casos, entre 1,5 y 3.

3.5.- Resultados.

Como puede suponerse, cuando se consideran las interacciones de largo alcance en las cadenas, $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ y $\langle R_{ij}^2 \rangle$ no solo son funciones de $|i-j|$ sino que también dependen del número de eslabones, $N+1$. Por tanto será necesario obtener promedios para cadenas de número de eslabones variable.

Así, se han calculado promedios $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ para $N+1=10,15,23,31$ y 51 , considerando volumen excluido y con los parámetros de la cadena expresados en (3.13). Los resultados se exponen en las tablas (3.11) a (3.15). Los promedios obtenidos para $N+1=41$ ya se presentaron anteriormente en la tabla (3.10). En la figura (3.3) se representan los promedios $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ frente a $|i-j|$ para $N+1=51$.

De igual manera se muestran, en las tablas (3.16) a (3.18), los $\langle R_{ij}^2 \rangle$ calculados con las consideraciones anteriormente dichas, para $N+1=15,30$ y 51 . En la figura (3.4) se representan dichos promedios frente a $|i-j|$ para $N+1=51$.

$ i-j $	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
3	0.283
4	0.219
5	0.181
6	0.156
7	0.137
8	0.124
9	0.114

TABLA(3.11)

N+1=10

$ i-j $	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
3	0.283
4	0.219
5	0.181
6	0.156
7	0.137
8	0.124
9	0.113
10	0.1045
11	0.0977
12	0.0920
13	0.0874
14	0.0836

TABLA(3.12)

N+1=15

$ i-j $	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
3	0.282
4	0.219
5	0.181
6	0.156
7	0.137
8	0.124
9	0.113
10	0.1040
11	0.0971
12	0.0914
13	0.0865
14	0.0824
15	0.0788
16	0.0758
17	0.0731
18	0.0708
19	0.0686
20	0.0669
21	0.0651
22	0.0638

TABLA(3.13)

N+1=23

PROMEDIOS OBTENIDOS POR SIMULACION.

$ i-j $	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$	$ i-j $	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
3	0.283	27	0.0564
4	0.219	28	0.0554
5	0.181	29	0.0545
6	0.155	30	0.0537
7	0.137	TABLA(3.14) N+1=31	
8	0.123		
9	0.112		
10	0.103		
11	0.0968		
12	0.0911		
13	0.0862		
14	0.0822		
15	0.0785		
16	0.0753		
17	0.0725		
18	0.0700		
19	0.0679		
20	0.0660		
21	0.0641		
22	0.0625		
23	0.0610		
24	0.0597		
25	0.0585		
26	0.0574		

$ i-j $	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$	$ i-j $	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
3	0.282	27	0.0545
4	0.219	28	0.0535
5	0.181	29	0.0525
6	0.155	30	0.0516
7	0.137	31	0.0507
8	0.123	32	0.0499
9	0.112	33	0.0491
10	0.103	34	0.0484
11	0.0964	35	0.0477
12	0.0905	36	0.0471
13	0.0856	37	0.0465
14	0.0813	38	0.0459
15	0.0776	39	0.0454
16	0.0744	40	0.0448
17	0.0716	41	0.0443
18	0.0691	42	0.0439
19	0.0669	43	0.0434
20	0.0648	44	0.0430
21	0.0629	45	0.0426
22	0.0612	46	0.0422
23	0.0597	47	0.0418
24	0.0582	48	0.0415
25	0.0569	49	0.0412
26	0.0557	50	0.0409

TABLA(3.15)

N+1=51

PROMEDIOS OBTENIDOS POR SIMULACION

$ 1-j $	$\langle R_{ij} \rangle$
3	13.0
4	21.4
5	31.5
6	42.8
7	55.4
8	68.8
9	83.1
10	98.2
11	113.7
12	129.9
13	146.2
14	162.5

TABLA(3.16)

N+1=15

$ 1-j $	$\langle R_{ij} \rangle$
3	13.0
4	21.4
5	31.5
6	43.0
7	55.7
8	69.4
9	84.0
10	99.5
11	115.4
12	132.0
13	149.0
14	166.0
15	184
16	202
17	220
18	239
19	258
20	277
21	296
22	315
23	335
24	354
25	374
26	394
27	414
28	433
29	452
30	471

TABLA(3.17)

N+1=31

$ 1-j $	$\langle R_{ij} \rangle$	$ 1-j $	$\langle R_{ij} \rangle$
3	13.1	31	507
4	21.5	32	528
5	31.5	33	549
6	43.0	34	570
7	55.7	35	591
8	69.4	36	612
9	84.0	37	633
10	99.5	38	654
11	115.6	39	675
12	132.4	40	696
13	149.7	41	717
14	167.5	42	737
15	185	43	758
16	204	44	778
17	223	45	799
18	242	46	819
19	262	47	839
20	281	48	859
21	301	49	879
22	321	50	899
23	341	TABLA(3.18) N+1=51	
24	362		
25	382		
26	403		
27	424		
28	444		
29	465		
30	486		

Todos estos cálculos han sido efectuados empleando el método de simulación propuesto en este trabajo.

Además de estos resultados se requirieron también los valores de $\langle r^2 \rangle$ frente a $N+1$, para ser utilizados más adelante, introduciéndolos en las expresiones para el cálculo de $\langle \eta \rangle$ vistas en el capítulo II. El cálculo directo de $\langle r^2 \rangle$ tan solo se ha realizado para $N+1=15, 31$ y 51 . Estos $\langle r^2 \rangle$ corresponden, naturalmente, a los $\langle R_{ij}^2 \rangle$ para $|i-j| = 14, 30$ y 50 de las cadenas con esos mismos valores de $N+1$, respectivamente. Los demás $\langle r^2 \rangle$ se han obtenido mediante un procedimiento de interpolación teniendo en cuenta los siguientes hechos

- a) Las diferencias entre dos $\langle R_{ij}^2 \rangle$ para dos $|i-j|$ consecutivos, deben ser prácticamente iguales a las de dos $\langle r^2 \rangle$ para dos números de eslabones, $N+1$, consecutivos, tales que $N=|i-j|$.
- b) La diferencia entre $\langle R_{ij}^2 \rangle$ (para un $|i-j|$ determinado y un valor dado $(N+1)_c$ de $N+1$) y $\langle r^2 \rangle$ (para $N+1=|i-j|+1$), va haciéndose más pequeña a medida que $(N+1)_c$ se aproxima a $|i-j|+1$, y ambas cantidades coinciden cuando dichos dos números son iguales.
- c) Las dos aproximaciones anteriores se deben combinar entre sí, y se utilizan de tal manera, que sean coherentes con los tres valores de $\langle r^2 \rangle$ calculados directamente. Así ha sido posible llegar a los $\langle r^2 \rangle$ que aparecen en la tabla (3.19), y cuyo error es del orden del 1%, semejante al de los $\langle R_{ij}^2 \rangle$.

En dicha tabla (3.19) figuran además los promedios $\langle S^2 \rangle$. El procedimiento seguido para calcularlos ha sido aplicar la ecuación (3.15), con lo que se han obtenido valores provisionales de $\langle S^2 \rangle$ frente a $N+1$, empleando para ello los $\langle R_{ij}^2 \rangle$ correspondientes a las cadenas con $N+1=15, 30$ y 51 . Utilizando un método de interpolación

N+1	$\langle r^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle$	N+1	$\langle r^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle$
2	2.34	0.585	27	390	49.2
3	6.44	1.24	28	410	52.0
4	13.1	2.06	29	430	54.8
5	21.5	3.03	30	450	57.6
6	31.5	4.14	31	471	60.5
7	43.0	5.40	32	492	63.4
8	55	6.80	33	513	66.3
9	68	8.34	34	534	69.3
10	82	10.0	35	555	72.3
11	97	11.7	36	576	75.3
12	112	13.5	37	597	78.3
13	128	15.4	38	618	81.4
14	145	17.5	39	639	84.5
15	162	19.6	40	660	87.6
16	180	21.8	41	682	90.7
17	198	24.1	42	703	93.8
18	216	26.4	43	724	97.0
19	235	28.8	44	745	100.2
20	254	31.2	45	767	103.4
21	273	33.6	46	789	106.6
22	292	36.1	47	811	109.8
23	311	38.6	48	833	113.0
24	331	41.2	49	855	116.2
25	351	43.8	50	877	119.5
26	370	46.5	51	899	122.8

TABLA(3.19)

semejante al antes expuesto, y en el que cada valor provisional de $\langle S^2 \rangle$ (correspondiente a un $N+1$) desempeña el papel que antes ocupaba el $\langle R_{ij}^2 \rangle$ (correspondiente a un $|i-j|=N$), se llega a los valores definitivos. Su error se puede suponer con suficiente garantía que es menor que el 1% de su valor absoluto.

En la figura (3.5) se representan $\langle r^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$ frente a $N+1$.

Es preciso subrayar que, a valor de $|i-j|$ constante, los promedios de distancias correspondientes a cadenas con $N+1$ diferentes, nunca se diferencian entre sí, en más de un 5%. Por tanto la influencia del número de eslabones sobre el promedio se puede considerar un efecto de segundo orden, lo que justifica el empleo del método de interpolación descrito. Por otra parte, dicho método produce resultados más coherentes que cualquiera de los ensayos utilizando expresiones simples, que no pueden tener en cuenta todos los factores simultáneamente.

También es interesante conocer algunas magnitudes derivadas de la variación de $\langle r^2 \rangle$ frente al número de eslabones. Así, por ejemplo se define la relación característica, C_N , de una cadena con $N+1$ eslabones como

$$C_N = \langle r^2 \rangle_{N+1} / N l^2, \quad (3.37)$$

dónde $\langle r^2 \rangle_{N+1}$ es la distancia extremo-extremo de dicha cadena.

En la tabla (3.20) se muestran los valores de C_N frente a $N+1$.

Representando C_N frente a $\frac{1}{N}$ (figura 3.6) y extrapolando a $1/N=0$, se obtiene $C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} C_N$. La extrapolación

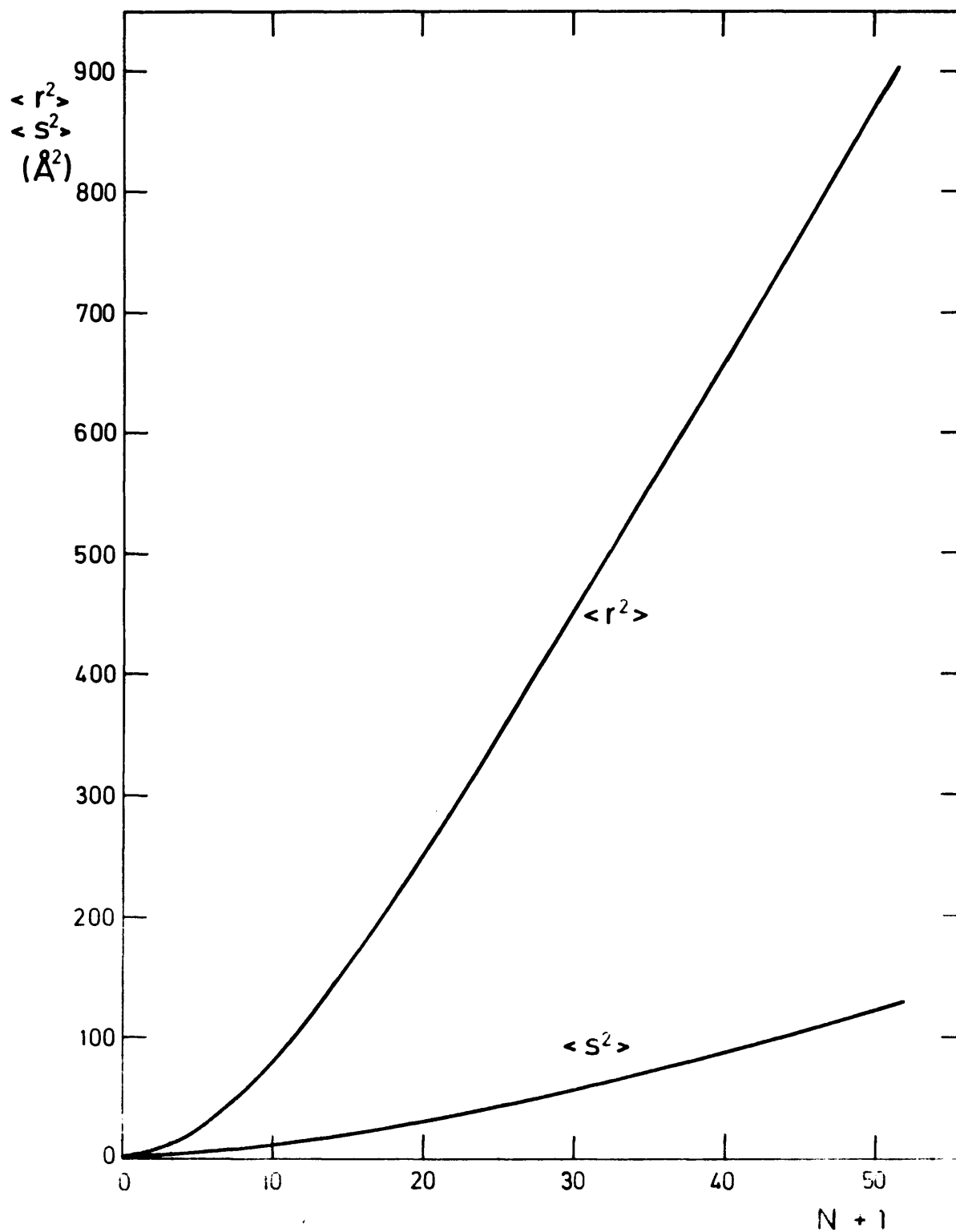


FIGURA 3.5

N+1	C_N
10	3.88
15	4.97
23	5.90
31	6.55
41	7.29
51	7.67

TABLA (3.20)

N+1	ϵ_1	ϵ_2	ϵ^*
15	1.64	1.86	1.75
20	1.54	1.67	1.60
25	1.45	1.54	1.50
31	1.40	1.40	1.40
36	1.32	1.38	1.35
41	1.33	1.33	1.32
46	1.29	1.33	1.31
51	1.25	1.29	1.27

TABLA(3.21)

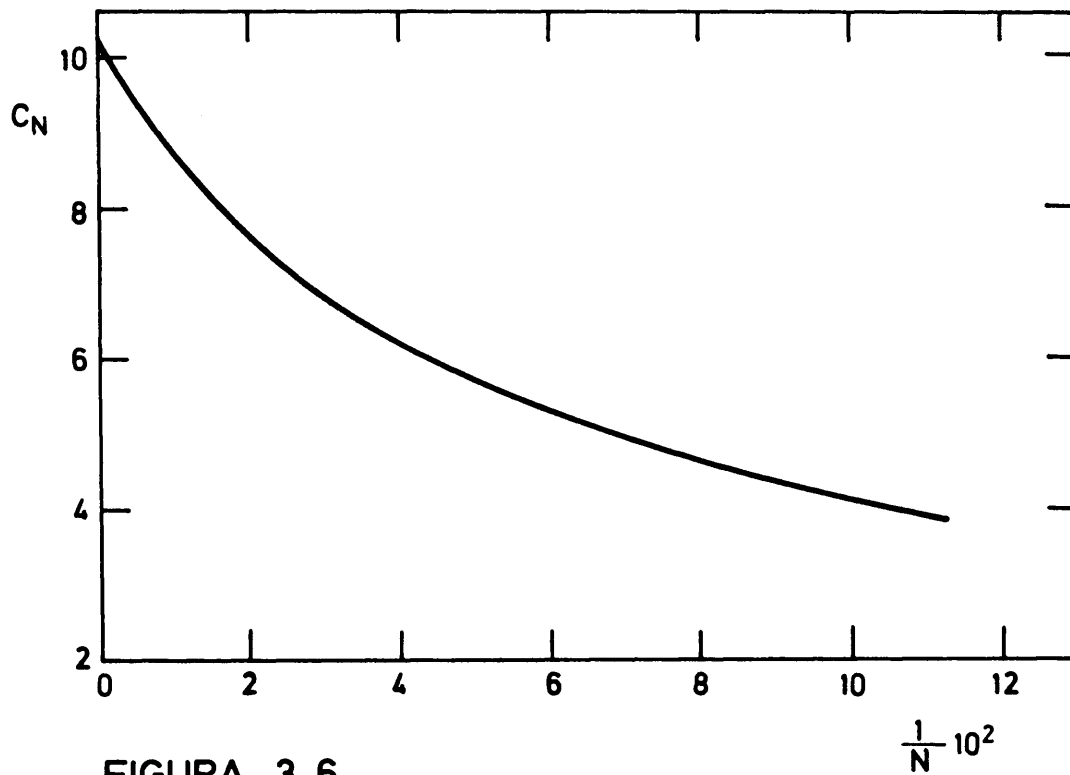


FIGURA 3.6

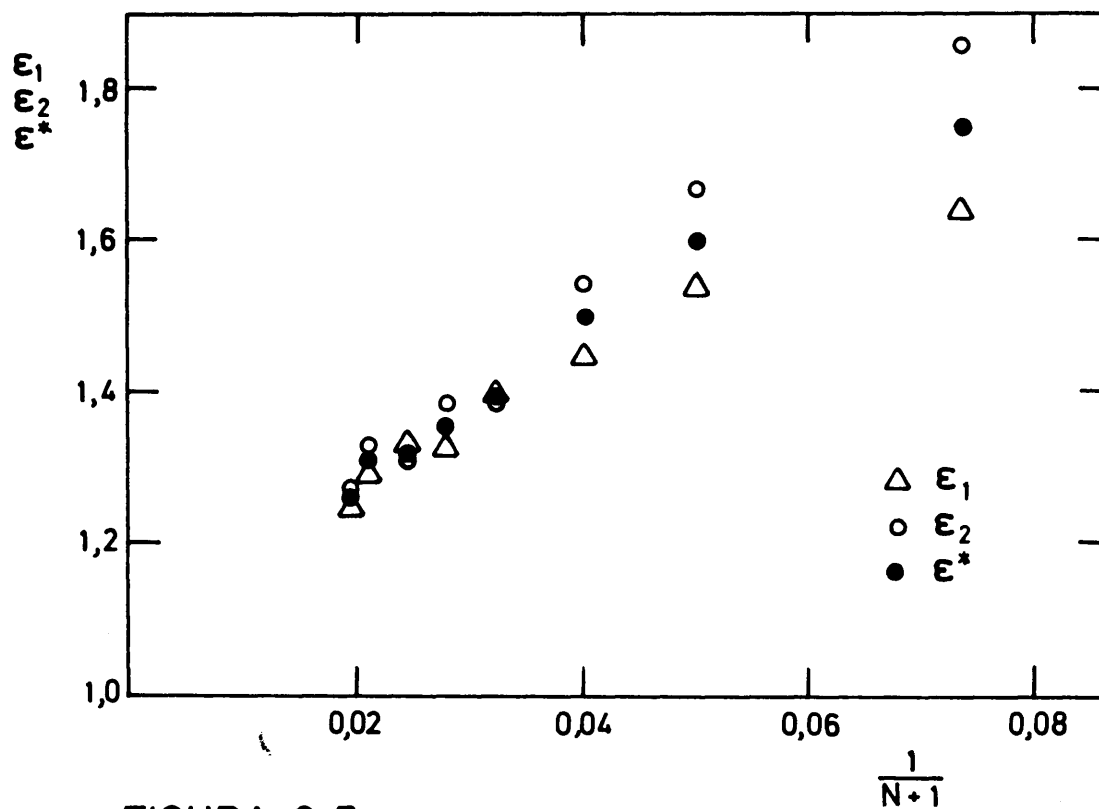


FIGURA 3.7

se realiza por ajuste de C_N a un polinomio de tercer grado en $1/N$ por el método estadístico de los mínimos cuadrados, con el resultado de $C_\infty=10,2$.

Asímismo se obtiene ϵ , definido mediante la expresión

$$\langle r^2 \rangle_{N+1} = KN^\epsilon, \quad (3.38)$$

siendo K una constante de proporcionalidad.

Para ello se utilizan las relaciones de Domb (54)

$$\epsilon = \lim_{N \rightarrow \infty} \epsilon_1 = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(N \left(\frac{\langle r^2 \rangle_{N+1}}{\langle r^2 \rangle_N} - 1 \right) \right), \quad (3.39)$$

o bien,

$$\epsilon = \lim_{N \rightarrow \infty} \epsilon_2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(N \left(\frac{\langle r^2 \rangle_N}{\langle r^2 \rangle_{N-1}} - 1 \right) \right). \quad (3.40)$$

En la tabla (3.21) figuran ϵ_1 y ϵ_2 , así como

$$\epsilon^* = (\epsilon_1 + \epsilon_2) / 2, \quad (3.41)$$

calculados para distintos $N+1$. Representando ϵ_1, ϵ_2 y ϵ^* frente a $1/(N+1)$, (figura 3.7) se puede ver que el límite a $1/(N+1)=0$ queda bastante indeterminado. Ajustes de diversos grados por el método de los mínimos cuadrados aportan valores de ϵ comprendidos entre los límites 1,10 y 1,20. Para llegar a un resultado más preciso sería necesaria la obtención de promedios $\langle r^2 \rangle_{N+1}$ con número de eslabones más altos. Puesto que las cadenas que consideramos presentan múltiples correlaciones al ser $N+1$ bajo, se comportan como poco flexibles. Por ello el límite asintótico se alcanza con mayor dificultad que en los casos de cadenas con menos interacciones. Así, los métodos de red citados en el apartado (3.1) predicen con bastante precisión valores de ϵ que dependen del -

tipo de red considerado. Para una cúbica se llega a que $\epsilon=4/3$, mientras que, a partir de la ecuación (3.1) se puede deducir que una red tetraédrica suministra $\epsilon=6/5$.

3.6.- Análisis de resultados.

En el apartado (3.4) se insistió en el hecho de - que los promedios $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ y $\langle R_{ij}^2 \rangle$ se obtienen en función de $|i-j|$, y de $N+1$, pero sin tener en cuenta cuales son los eslabones i y j a que corresponden. A continuación vamos a analizar la oportunidad de esta aproximación.

Para ello hemos calculado, por el mismo método numérico de simulación, promedios $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ con valores determinados de $|i-j|$, $N+1$ e i . Las tablas (3.22) a (3.26) muestran los resultados para $N+1 \neq 31$ e $|i-j|=3, 6, 15, 24$ y 27 , y en las tablas (3.27) y (3.28) los resultados para $N+1=15$ e $|i-j|=6$ y 10 . En ellas puede apreciarse que las fluctuaciones quedan siempre por debajo del error del 1% que arrastran teóricamente los números, excepto en aquellos casos de $|i-j|=3$, en los que i es uno de los dos eslabones extremos de las cadenas. En estos casos llegan a alcanzar fluctuaciones de ese orden o incluso ligeramente superiores. Sin embargo, debido a que el número de parejas de eslabones cuyo $|i-j|$ vale precisamente 3 es superior al de cualquier otro valor, resulta que la influencia de dichas fluctuaciones en cálculos que se refieran al comportamiento global de la cadena debe ser mínima.

A pesar de la escasa variación de todos los promedios con i , puede verse que, en general, los promedios $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ son menores cuando, para un mismo $|i-j|$, se eligen eslabones situados más en el centro de la cadena. Esto significa, que en dicha zona existen más interacciones entre los grupos, lo que es coherente con las conclusiones a las que se llega en un análisis geométrico cualitativo del problema. Es de suponer que el comportamiento de los $\langle R_{ij}^2 \rangle$ seguirá

i	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
1	0.285
2	0.282
3	0.283
4	0.282
5	0.282
6	0.281
7	0.282
8	0.282
9	0.282
10	0.282
11	0.281
12	0.283
13	0.284
14	0.283
15	0.282
16	0.283
17	0.282
18	0.282
19	0.281
20	0.282
21	0.283
22	0.283
23	0.281
24	0.282
25	0.282
26	0.283
27	0.282
28	0.286

TABLA(3.22)

$|i-j|=3$

i	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
1	0.156
2	0.155
3	0.155
4	0.155
5	0.155
6	0.155
7	0.155
8	0.155
9	0.155
10	0.155
11	0.155
12	0.156
13	0.156
14	0.155
15	0.155
16	0.155
17	0.155
18	0.155
19	0.155
20	0.155
21	0.155
22	0.155
23	0.155
24	0.155
25	0.156

TABLA(3.23)

$|i-j|=6$

i	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
1	0.0787
2	0.0782
3	0.0781
4	0.0780
5	0.0780
6	0.0780
7	0.0780
8	0.0781
9	0.0781
10	0.0781
11	0.0782
12	0.0782
13	0.0783
14	0.0783
15	0.0784
16	0.0788

TABLA(3.24)

$|i-j|=15$

i	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
1	0.0597
2	0.0594
3	0.0594
4	0.0593
5	0.0594
6	0.0596
7	0.0598

TABLA (3.25)

$$|i-j|=24$$

i	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
1	0.0562
2	0.0561
3	0.0561
4	0.0563

TABLA(3.26)

$$|i-j|=27$$

$$N+1=31$$

i	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
1	0.1563
2	0.1549
3	0.1553
4	0.1557
5	0.1552
6	0.1563
7	0.1556
8	0.1551
9	0.1565

TABLA(3.27)

$$|i-j|=6$$

i	$\langle R_{ij}^{-1} \rangle$
1	0.1045
2	0.1044
3	0.1042
4	0.1044
5	0.1047

TABLA(3.28)

$$|i-j|=10$$

$$N+1=15$$

una línea que obedezca a estas mismas razones, así como que las variaciones con i , para $N+1$ e $|i-j|$ fijos, sean igualmente pequeñas.

Otra aproximación que se ha hecho, esta vez en el método de simulación, es el considerar un potencial de esferas rígidas para las interacciones entre eslabones con $|i-j| > 3$. Con el fin de demostrar su validez, se han generado cadenas restringiendo la consideración de interacciones de largo alcance sólo a las de los eslabones con $|i-j|=4$, e ignorando las demás. En las tablas (3.29) y (3.30) se muestran los resultados de los promedios $\langle R_{ij}^2 \rangle$ calculados de esta manera para cadenas de $N+1=21$ y 51 . Es de señalar que estos valores tienen un margen de error del 3%, debido a que la dispersión de los R_{ij}^2 para este tipo de cadenas es mayor que en todos los demás casos vistos. La comparación de los promedios $\langle R_{ij}^2 \rangle$ de estas tablas correspondientes a $|i-j|=20$ y 50 con los $\langle r^2 \rangle$ de la tabla (3.6) obtenidos para $N+1=21$ y 51 , mediante el esquema de Flory, considerando interacciones de segundo orden reales de 3 Kcal./mol , muestra que las diferencias entre ellos son inferiores al 1,5%, y no superan su propio margen de error. Por tanto la suposición de esferas rígidas puede considerarse como una buena aproximación en orden a la simulación de cadenas, puesto que los resultados del esquema de Flory con los que hemos establecido la comparación son exactos. Más adelante se dará un segundo argumento que corrobora este hecho.

Otro punto de discusión puede ser la introducción de fuerzas atractivas. En efecto, en algunos trabajos de cálculo de promedios por métodos de simulación, como el de McCrackin, Mazur y Guttman (55), se insiste sobre la introducción, además de las fuerzas interactivas de repulsión entre eslabones, de fuerzas atractivas de largo alcance.

i-j	$\langle R_{ij}^2 \rangle$
3	13.0
4	21.5
5	31.4
6	42.9
7	55.4
8	68.9
9	83.3
10	98.0
11	113.6
12	129.7
13	146.2
14	163.1
15	180.2
16	197.6
17	215.4
18	233.3
19	251.2
20	268.8

TABLA(3.29)

N+1=21

i-j	$\langle R_{ij}^2 \rangle$
3	13.1
4	21.5
5	31.4
6	42.9
7	55.4
8	68.9
9	83.3
10	98.4
11	114.1
12	129.3
13	147.0
14	164.9
15	181.3
16	198.8
17	216.5
18	234.4
19	252.4
20	270.6
21	288.8
22	307.1
23	325.6
24	344.1
25	362.7
26	381.2
27	399.8
28	418.4
29	436.9
30	455.4

i-j	$\langle R_{ij}^2 \rangle$
31	473.8
32	492.3
33	510.8
34	529.3
35	547.8
36	566.3
37	585.0
38	603.6
39	622.3
40	641.1
41	660.0
42	679.0
43	697.9
44	716.9
45	736.1
46	755.2
47	774.0
48	792.7
49	811.5
50	830.3

TABLA(3.30)

N+1=51

PROMEDIOS OBTENIDOS POR SIMULACION SIN DETECTAR INTERACCIONES

PARA $|i-j| > 4$

Como aproximación simple que permita estudiar la conveniencia de su utilización, hemos supuesto que la fuerza de interacción total proviene de un potencial de interacción de Lennard-Jones, tipo 6-12, tal que

$$E(R_{ij}) = - \frac{c_1}{R_{ij}^6} + \frac{c_2}{R_{ij}^{12}}, \quad (3.42)$$

siendo $E(R_{ij})$ la energía debida a la interacción de dos eslabones situados a una distancia R_{ij} y c_1 y c_2 dos parámetros ajustables. Si se considera incluidas en este potencial las fuerzas de corto alcance, se obtienen c_1 y c_2 , teniendo en cuenta que

$$\begin{array}{lll} \text{para una configuración } g; (|i-j|=3) & R_{ij}=3,029\text{\AA} & \\ \text{" " " } & t; (|i-j|=3) & R_{ij}=3,900\text{\AA} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}} \right\} E_t - E_g = 0,5 \text{ Kcal./mol}$$

$$\begin{array}{lll} \text{" " " } & gg'; (|i-j|=4) & R_{ij}=2,6939\text{\AA} \\ \text{" " " } & tt; (|i-j|=4) & R_{ij}=5,0737\text{\AA} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}} \right\} E_{gg} - E_{tt} = 3 \text{ "}$$

(3.43)

dónde se han tenido en cuenta los parámetros moleculares expuestos en (3.13), se han considerado las diferencias energéticas entre configuraciones descritas en el apartado (2.3) y en el apéndice A3, y se han calculado las distancias R_{ij} a partir de coordenadas generadas o por simples consideraciones geométricas.

Con los datos de (3.43) se llega a la ecuación

$$E(R_{ij}) = - \frac{486}{R_{ij}^6} + \frac{6,19 \cdot 10^5}{R_{ij}^{12}}, \quad (3.44)$$

estando E expresada en (Kcal./mol) y R_{ij} en \AA .

En la tabla (3.31) se muestran los valores de E frente a P_{ij} , obtenidos a partir de (3.44), así como el peso estadístico de dicha energía de interacción calculado mediante la ley exponencial de Boltzmann, a 25°C y toman

R_{ij}	E(Kcal./mol)	PROBABILIDAD
1.0	6.18E+05	0.00E+00
1.5	4.73E+03	0.00E+00
2.0	1.44E+02	0.00E+00
2.5	8.40E+00	6.90E-07
2.7	2.83E+00	7.77E-03
2.8	1.66E+00	6.03E-02
2.9	9.38E-01	2.05E-01
3.0	5.03E-01	4.28E-01
3.1	2.42E-01	6.64E-01
3.2	8.76E-02	8.62E-01
3.3	-2.34E-03	1.00E+00
3.4	-5.28E-02	1.09E+00
3.5	-7.92E-02	1.14E+00
3.6	-9.09E-02	1.16E+00
3.7	-9.39E-02	1.17E+00
3.8	-9.19E-02	1.17E+00
3.9	-8.70E-02	1.15E+00
4.0	-8.08E-02	1.15E+00
4.1	-7.41E-02	1.13E+00
4.2	-6.73E-02	1.12E+00
4.3	-6.07E-02	1.11E+00
4.4	-5.47E-02	1.10E+00
4.5	-4.91E-02	1.09E+00
4.6	-4.40E-02	1.08E+00
4.7	-3.94E-02	1.07E+00
4.8	-3.53E-02	1.06E+00
4.9	-3.15E-02	1.06E+00
5.0	-2.83E-02	1.05E+00
5.1	-2.54E-02	1.04E+00
5.2	-2.28E-02	1.04E+00
5.5	-1.66E-02	1.03E+00
6.0	-1.00E-02	1.02E+00
7.0	-4.05E-03	1.01E+00
8.0	-1.83E-03	1.00E+00

TABLA (3.31)

do como valor unidad el correspondiente a $R_{ij} \rightarrow \infty$.

A partir de (3.44) se encuentra el mínimo de la curva de energía para una distancia R_{ij} de 3,7 Å. Dos eslabones situados a esa distancia, a 25°C, tienen una probabilidad de existencia 1,17 veces mayor que la que tienen cuando se encuentran infinitamente alejados.

Siguiendo el método utilizado en el apartado (3.3) para cadenas muy cortas, empleando este potencial, en vez del de esferas rígidas, se pueden calcular unos nuevos promedios de la distancia extremo-extremo, $\langle r^2 \rangle_{N+1}$, mediante la modificación de las posibilidades para cada grupo de configuraciones. Así, se obtiene

$$\langle r^2 \rangle'_5 = 20,76 (\text{Å}^2) \quad ; \quad \langle r^2 \rangle'_6 = 30,45 (\text{Å}^2) \quad , \quad (3.45)$$

valores que son ligeramente inferiores a los $\langle r^2 \rangle_{N+1}$ respectivos que figuran en la tabla (3.7), aunque dentro del margen de error del 1% tolerado.

A medida que $N+1$ crece, la influencia de las fuerzas de atracción se hace menor al existir menos configuraciones con eslabones situados a las distancias óptimas para que dichas fuerzas actúen. Por tanto se llega a la conclusión de que no es necesaria su presencia para obtener los promedios con el error admitido ya reseñado.

Además, esto sirve de justificante al mismo tiempo de la asimilación de las interacciones de segundo orden a un potencial de esferas rígidas. El potencial de Lennard-Jones empleado para obtener estos últimos resultados, describe íntegramente la naturaleza de dichas interacciones (para moléculas no polares, tales como el polimetileno - que estamos considerando). Sin embargo, los resultados, como se ha visto, son muy semejantes a los que se consiguen utilizando la simple aproximación de esferas rígidas.

CAPITULO IV

VALORES PROPIOS DE LA ECUACION DE DIFUSION

En los capítulos I y II se ha analizado la dinámica molecular de oligómeros en disolución, proponiéndose un esquema teórico para la predicción de sus propiedades. En el presente capítulo se aplica dicho esquema al estudio de la dinámica de moléculas de polimetileno de bajo peso molecular, obteniéndose los valores propios $(\lambda_k)_{\text{mod.}}$ del operador $(\bar{H}(\bar{A})_{\text{mod.}})$ que representa el efecto combinado de las fuerzas intramoleculares y las interacciones hidrodinámicas. La ecuación de valores propios es

$$(\bar{H}(\bar{A})_{\text{mod.}}) (\vec{\alpha}_k)_{\text{mod.}} = (\lambda_k)_{\text{mod.}} (\vec{\alpha}_k)_{\text{mod.}}, \quad (4.1)$$

donde las matrices \bar{H} y $(\bar{A})_{\text{mod.}}$ han sido definidas previamente en los capítulos citados y $(\vec{\alpha}_k)_{\text{mod.}}$ son los vectores propios de $(\bar{H}(\bar{A})_{\text{mod.}})$. Asimismo se obtienen valores teóricos para el número límite de viscosidad (η) y para la constante de Flory (ϕ) , a través de las ecuaciones (2.25) y (1.85) respectivamente.

Todos estos resultados se comparan con los que se hallan a partir de otras teorías, discutiéndose la validez y consistencia de cada una de ellas.

4.1.- Obtención numérica de valores propios.

El principal problema numérico que se plantea es el cálculo de valores propios $(\lambda_k)_{\text{mod.}}$. Es de señalar que la matriz $[\bar{H}(\bar{A})_{\text{mod.}}]$ no es en general simétrica, a pesar de que sí lo son las matrices \bar{H} y $(\bar{A})_{\text{mod.}}$ por separado. Por tanto, es necesario servirse de un sistema de diagonalización de matrices no simétricas.

En este trabajo se usan dos programas de cálculo distintos para ello. El primero (56) está construido para obtener valores propios reales de una matriz del tipo $\bar{X}^{-1}\bar{Y}$ siendo \bar{X} e \bar{Y} dos matrices reales y simétricas (por lo que \bar{X}^{-1} también lo es). Los datos de entrada en el proceso de cálculo son los elementos de \bar{X} e \bar{Y} , y dicho proceso utiliza a su vez un método de diagonalización de matrices simétricas. Por tanto, y en el caso aquí discutido, será necesario hacer las identificaciones

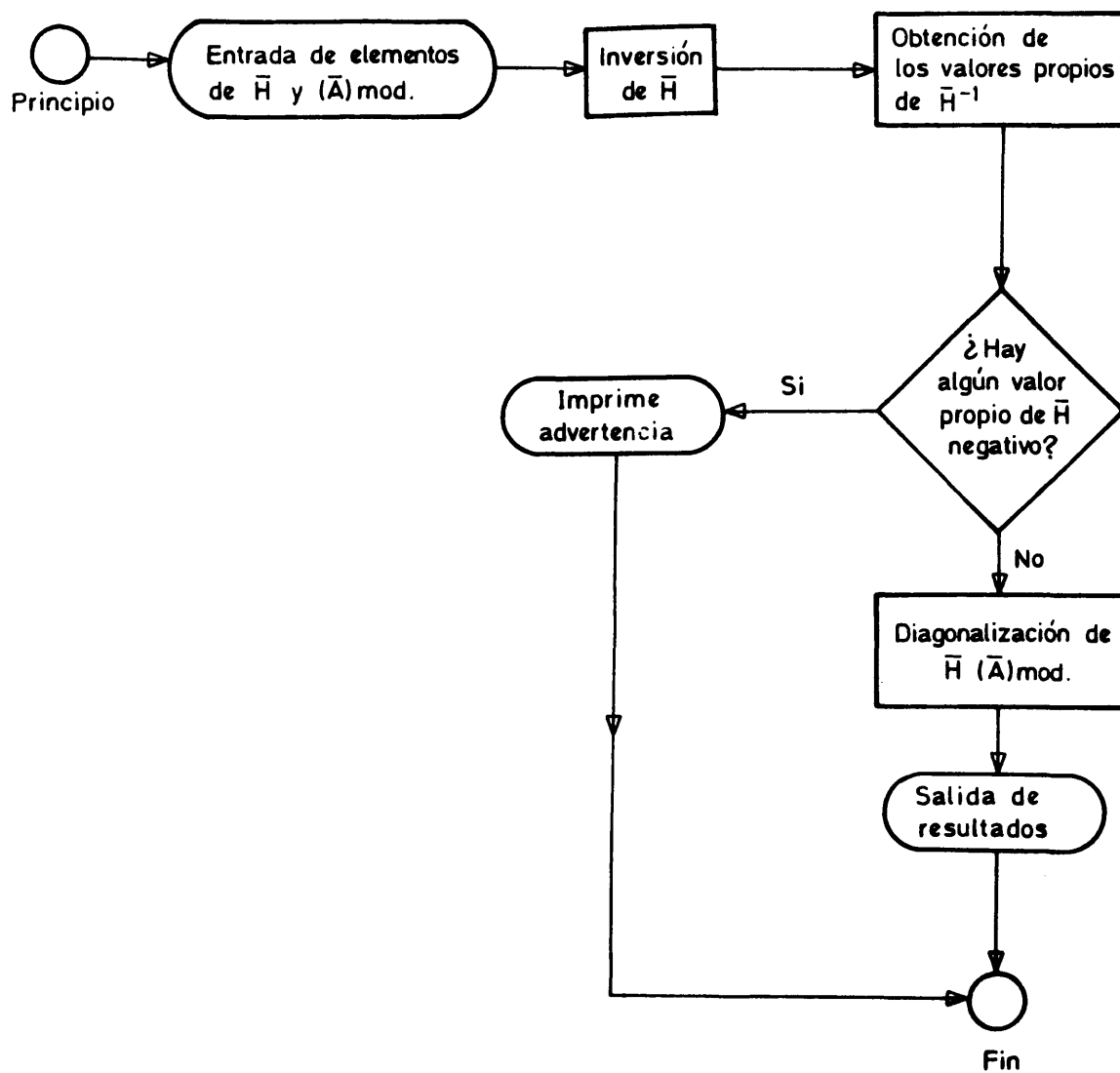
$$\bar{X} \equiv \bar{H}^{-1} \quad (4.2)$$

$$\bar{Y} \equiv (\bar{A})_{\text{mod.}} \quad , \quad (4.3)$$

para lo que, a su vez, se cuenta con un procedimiento adecuado de inversión de matrices (57). Una condición que se debe cumplir para el correcto funcionamiento de todo el sistema es que los valores propios de \bar{X} (o de \bar{H}^{-1}) deben ser positivos. En el organigrama (4.1) se muestra un resumen de todo el procedimiento.

El segundo sistema (58) obtiene los valores propios directamente del producto de dos matrices cualesquiera cuyos elementos pueden ser números complejos, como también lo pueden ser los mismos valores propios. Con respecto al método anterior, y con vistas a la utilización de un ordenador, puede decirse que éste segundo sistema emplea menos tiempo de cálculo, aunque ocupa más posiciones de memoria.

Hemos comprobado que los resultados que se consiguen con ambos sistemas, aplicados a matrices semejantes a las posibles \bar{H} y $(\bar{A})_{\text{mod.}}$ del esquema teórico, no difieren nunca entre sí en más de un 1%, presentándose las mayores diferencias para los valores propios menores del espectro de la matriz a diagonalizar. También puede observarse que los casos en los que con el primer sistema exis



ORGANIGRAMA 4.1

te la imposibilidad de cálculo, debido a que algún valor de \bar{H}^{-1} es negativo, son los mismos en los que, con el segundo, se obtienen números complejos con parte imaginaria para algunos valores propios. En lo sucesivo, se utilizará uno u otro indistintamente.

Los primeros cálculos de valores propios los hemos realizado diagonalizando la matriz $\bar{H}\bar{A}$, que resulta de introducir promedios de distancias de tipo gaussiano, es decir definiendo las dos matrices \bar{H} y \bar{A} , de acuerdo a las expresiones (1.115) y (1.34) respectivamente. Los valores propios que se obtengan con cualquiera de los dos métodos de cálculo, deben ser idénticos a los obtenidos por Thurston-Morrison (33), (34) y Lodge-Wu (35), y efectivamente, así ocurre en la realidad. En las tablas (4.1) a (4.5) se exponen los 50 valores propios distintos de cero, calculados por nosotros para una cadena estadística de $N+1=51$ con cinco valores distintos de h^* (parámetro de interacción hidrodinámica reducido). También se presentan las magnitudes

$$\sum_{k=1}^N \lambda_k^{-1} ; \quad \sum_{k=1}^N \lambda_k^{-2} ; \gamma = \sum_{k=1}^N \lambda_k^{-2} / \left(\sum_{k=1}^N \lambda_k^{-1} \right)^2 ,$$

que se relacionan directamente con las propiedades hidrodinámicas de la cadena.

4.2.- Resultados para las distintas modificaciones propuestas.

Comprobada la eficacia de los sistemas de diagonalización en el caso sencillo anterior, hemos procedido a calcular los valores propios correspondientes a las distintas modificaciones propuestas para mejorar el esquema teórico, que hemos estudiado en el capítulo II.

VALORES PROPIOS; $h^* = 0.05$; Thurston-Morrison.

0.0053	0.0191	0.0403	0.0667	0.1039	0.1456	0.1937
0.2480	0.3081	0.3739	0.4450	0.5212	0.6022	0.6877
0.7773	0.8708	0.9677	1.0677	1.1704	1.2756	1.3826
1.4913	1.6012	1.7118	1.8228	1.9338	2.0443	2.1540
2.2625	2.3693	2.4742	2.5766	2.6763	2.7728	2.8659
2.9552	3.0403	3.1209	3.1969	3.2678	3.3334	3.3935
3.4479	3.4964	3.5387	3.5748	3.6046	3.6276	3.6445
3.6545						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 3.3881 \text{ E } 02 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 4.0043 \text{ E } 04 \quad \gamma = 3.4671 \text{ E } 01$$

TABLA(4.1)

VALORES PROPIOS; $h^* = 0.10$; Thurston-Morrison.

0.0067	0.0230	0.0466	0.0770	0.1136	0.1562	0.2044
0.2580	0.3167	0.3802	0.4482	0.5205	0.5967	0.6767
0.7599	0.8463	0.9354	1.0269	1.1205	1.2158	1.3126
1.4105	1.5091	1.6081	1.7072	1.8059	1.9041	2.0013
2.0971	2.1914	2.2837	2.3737	2.4611	2.5457	2.6271
2.7051	2.7793	2.8496	2.9157	2.9774	3.0344	3.0866
3.1338	3.1758	3.2125	3.2438	3.2695	3.2897	3.3041
3.3127						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 2.834 \text{ E } 02 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 2.504 \text{ E } 04 \quad \gamma = 3.11 \text{ E } 01$$

TABLA(4.2)

VALORES PROPIOS; $h^* = 0.20$; Thurston-Morrison.

0.0095	0.0307	0.0590	0.0934	0.1329	0.1772	0.2257
0.2780	0.3337	0.3927	0.4545	0.5190	0.5857	0.6545
0.7252	0.7973	0.8708	0.9453	1.0206	1.0964	1.1726
1.2489	1.3250	1.4008	1.4760	1.5503	1.6237	1.6958
1.7665	1.8355	1.9027	1.9679	2.0308	2.0914	2.1495
2.2049	2.2574	2.3070	2.3534	2.3966	2.4364	2.4728
2.5056	2.5347	2.5601	2.5817	2.5995	2.6134	2.6233
2.6293						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 2.213 \text{ E } 02 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 1.263 \text{ E } 04 \quad \gamma = 2.580 \text{ E } 01$$

TABLA(4.3)

VALORES PROPIOS; $h^* = 0.25$; Thurston-Morrison.

0.0109	0.0345	0.0651	0.1015	0.1426	0.1877	0.2362
0.2879	0.3422	0.3989	0.4577	0.5182	0.5802	0.6435
0.7077	0.7728	0.8385	0.9045	0.9706	1.0306	1.1026
1.1612	1.2330	1.2972	1.3604	1.4226	1.4835	1.5431
1.6012	1.6576	1.7122	1.7650	1.8157	1.8643	1.9108
1.9548	1.9965	2.0357	2.0723	2.1062	2.1374	2.1659
2.1915	2.2142	2.2339	2.2507	2.2645	2.2752	2.2829
2.2875						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 2.026E 02 \quad \sum \lambda_k^{-1} = 9.691E 03 \quad \gamma = 2.362E-01$$

TABLA (4.4)

VALORES PROPIOS; $h^* = 0.40$; Thurston-Morrison.

0.0151	0.0458	0.0833	0.1256	0.1710	0.2186	0.2675
0.3175	0.3672	0.4171	0.4666	0.5154	0.5632	0.6099
0.6552	0.6991	0.7413	0.7819	0.8207	0.8576	0.8927
0.9258	0.9571	0.9864	1.0139	1.0395	1.0633	1.0853
1.1055	1.1242	1.1412	1.1567	1.1707	1.1834	1.1948
1.2050	1.2141	1.2221	1.2292	1.2354	1.2407	1.2454
1.2493	1.2527	1.2554	1.2577	1.2595	1.2608	1.2618
1.2624						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 1.723E 02 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 5.235E 03 \quad \gamma = 1.763E-01$$

TABLA (4.5)

VALORES PROPIOS; $h^* = 0.10$; 1ª Modificación.

0.0089	0.0316	0.0639	0.1039	0.1499	0.2010	0.2562
0.3149	0.3765	0.4407	0.5069	0.5747	0.6439	0.7143
0.7856	0.8576	0.9299	1.002	1.075	1.148	1.220
1.292	1.364	1.435	1.505	1.574	1.642	1.708
1.773	1.836	1.898	1.957	2.014	2.069	2.121
2.171	2.218	2.262	2.303	2.340	2.375	2.406
2.434	2.458	2.479	2.497	2.512	2.524	2.532
2.536						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 2.207E 02 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 1.397E 04 \quad \gamma = 2.867E-01$$

TABLA (4.6)

La primera de ellas consiste en la introducción de promedios recíprocos correspondientes a una cadena real de polimetileno. En adelante dicha cadena se supondrá descrita por los parámetros expresados en (3.13), considerando, que los eslabones para los que $|i-j| \geq 4$, interaccionan con fuerzas repulsivas del tipo de esferas rígidas.

Los promedios recíprocos de dicha cadena se obtuvieron en el capítulo III y figuran en las tablas (3.11) a (3.15), para distintos valores de $N+1$. Además de estos promedios hay que tener en cuenta la desviación de las dimensiones reales de la cadena con respecto a las de una cadena estadística, a través del coeficiente de expansión α (dependiente de $\langle r^2 \rangle$), según se discutió en el apartado (2.2). En la tabla (3.19) figuran distintos valores de $\langle r^2 \rangle$ frente a $N+1$. A partir de ellos, aplicando la expresión (2.6), con la identificación de b con l antes citada, y que se usará de aquí en adelante, es posible calcular números límite de viscosidad para valores dados de $N+1$ y h^* .

El proceso que se sigue para ello es el siguiente

- a) Evaluación de α , dada para la ecuación (2.3), en función de $\langle r^2 \rangle$, que a su vez depende de $N+1$.
- b) Definición de la matriz \bar{A} de acuerdo con la expresión (1.34), y de la matriz \bar{H} de acuerdo con la ecuación (2.8) es decir, en función de los promedios $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ y de α .
- c) Diagonalización de $\bar{H}\bar{A}$, suma de los inversos de sus valores propios y obtención de (η) a partir de (2.6).

Obtenido (η) y mediante la definición de ϕ , hecha en (1.85), se hallan los valores de dicha magnitud, empleando nuevamente $\langle r^2 \rangle$.

En las tablas (4.6) a (4.9) se exponen los 50 valores propios calculados para una cadena de polimetileno de $N+1=51$, aplicando esta primera modificación con $h^*=0,10$; $0,15$; $0,20$ y $0,25$. Para $h^*\geq 0,30$ aparecen valores propios complejos por lo que dichos valores de h^* no se consideran útiles.

En las tablas (4.10) a (4.13) se muestran $\{\eta\}$ y ϕ frente a $N+1$ para cadenas de polimetileno con los valores de h^* indicados anteriormente. Además, en la figura (4.1) se representa $\{\eta\}$ frente a $N+1$ para los distintos h^* , de acuerdo con los resultados anteriores.

La segunda modificación consiste en añadir a la molécula una serie de osciladores adicionales que dan cuenta de la fijación del ángulo de enlace, así como del efecto de rotación impedida, y que unen eslabones separados por uno y dos intermedios a lo largo de la cadena, respectivamente. De este modo la cadena poseerá un conjunto de $3N-3$ osciladores, que es exactamente el número de sus libertades vibracionales. Siguiendo el método expuesto en el apartado (2.3) del capítulo II se procede a construir una matriz $(\bar{A})_{\text{mod.}}$ del tipo que se muestra en la expresión (2.20), y en la que β_1 y β_2 (parámetros que intervienen en las constantes de fuerza de los osciladores) se hallan a partir de las ecuaciones (2.16) y (2.19).

Para polimetileno, empleando los valores descritos en (3.13) y los resultados que figuran en la tabla (3.7), se obtiene que

$$\beta_1 = -0,1362 \quad ; \quad \beta_2 = -0,0207 \quad . \quad (4.4)$$

Una vez construida $(\bar{A})_{\text{mod.}}$ se calculan los valores propios de $[\bar{H}(\bar{A})_{\text{mod.}}]$, incluyendo en \bar{H} , al igual que antes, promedios recíprocos reales según la expresión (2.8).

N+1	$\phi \cdot 10^{-23}$	(η) (c.c./gr.)	N+1	$\phi \cdot 10^{-23}$	(η) (c.c./gr.)
10	1.059	0.554	10	1.547	0.908
15	1.088	1.063	15	1.531	1.496
23	1.123	1.901	23	1.518	2.570
31	1.153	2.703	31	1.516	3.554
41	1.179	3.678	41	1.517	4.732
51	1.209	4.552	51	1.524	5.737
TABLA(4.10) $h^* = 0.10$			TABLA(4.11) $h^* = 0.15$		

N+1	$\phi \cdot 10^{-23}$	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$	N+1	$\phi \cdot 10^{-23}$	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$
10	2.052	1.073	10	2.624	1.372
15	1.982	1.987	15	2.524	2.466
23	1.921	3.252	23	2.440	4.130
31	1.889	4.429	31	2.409	5.648
41	1.865	5.817	41	2.430	7.580
51	1.856	6.987	51	2.440	9.186
TABLA(4.12) $h^* = 0.20$			TABLA(4.13) $h^* = 0.25$		

VALORES PROPIOS; $h^* = 0,10$; 2ª Modificación.						
0.0024	0.0086	0.0178	0.0297	0.0442	0.0615	0.0818
0.1051	0.1318	0.1620	0.1958	0.2335	0.2752	0.3210
0.3708	0.4247	0.4825	0.5440	0.6093	0.6781	0.7502
0.8251	0.9026	0.9822	1.064	1.147	1.231	1.315
1.399	1.483	1.566	1.647	1.727	1.804	1.878
1.950	2.017	2.081	2.141	2.196	2.246	2.292
2.333	2.369	2.400	2.426	2.448	2.465	2.476
2.483						

$\sum \lambda_k^{-1} = 7.430E-02$

$\sum \lambda_k^{-2} = 1.916E-05$

$\gamma = 3.471E-01$

TABLA(4.14)

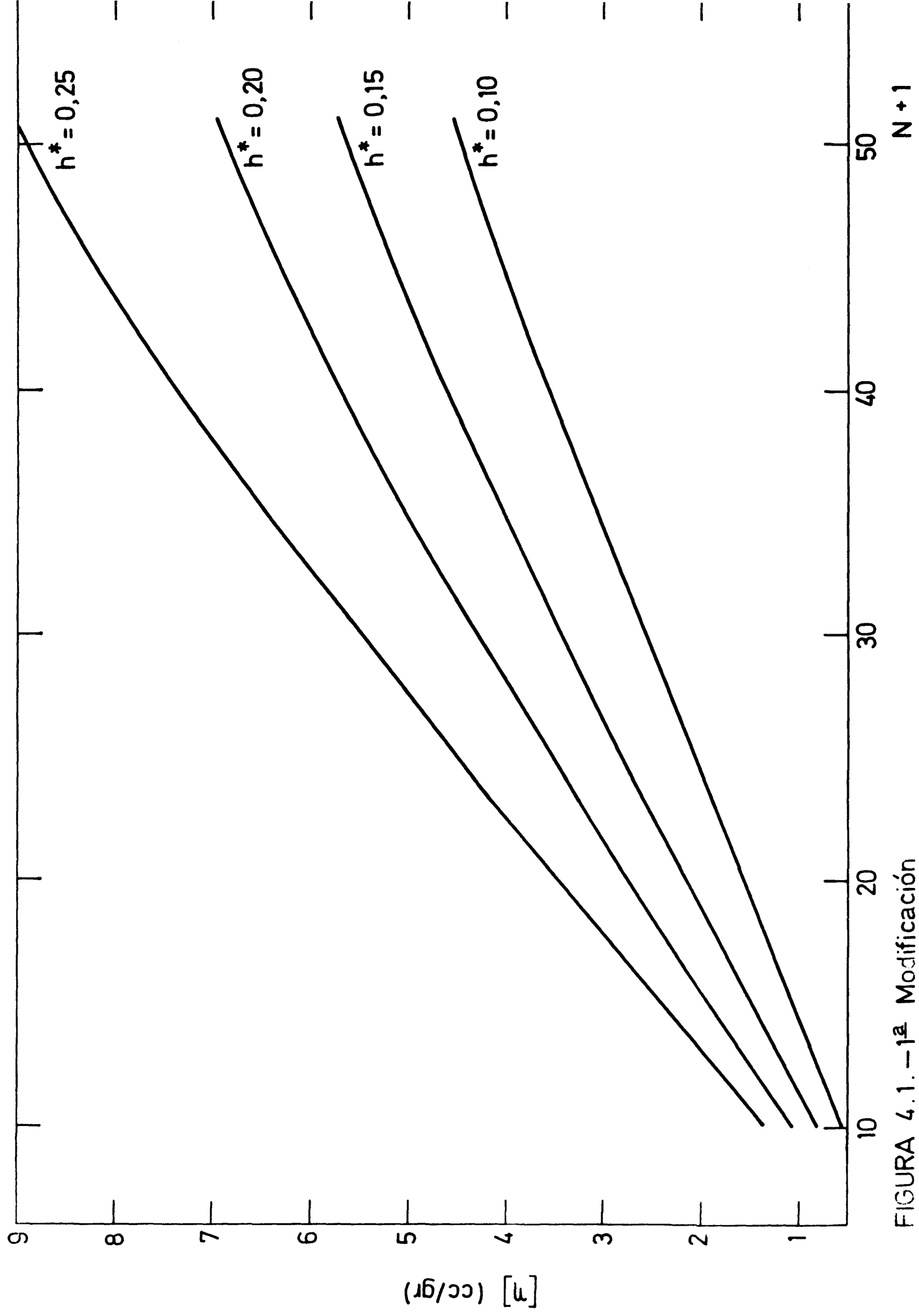


FIGURA 4.1. — 1^a Modificación

En este nuevo esquema interviene también α' , que está definida en (2.22) y depende de $\langle r^2 \rangle_{\bar{A}}$, valor que toma $\langle r^2 \rangle$ cuando en su cálculo sólo se tienen en cuenta las interacciones introducidas en $(\bar{A})_{\text{mod.}}$. Como en este caso dichas interacciones son las correspondientes a la descripción del ángulo de enlace fijo y de la rotación impedida, el valor de $\langle r^2 \rangle_{\bar{A}}$ para un $N+1$ determinado es el $\langle r^2 \rangle$ previamente hallado por el método exacto de Borsellino, que figura en la tabla (3.3).

Aplicando la ecuación (2.25) se consiguen calcular números límites de viscosidad en función de h^* y $N+1$. Los pasos que se siguen para ello son, pues, en resumen

- Construcción de la matriz $(\bar{A})_{\text{mod.}}$ a partir de f_1 y f_2 .
- Definición de \bar{H} en función de $\alpha(\langle r^2 \rangle)$ y de los $\langle R_{ij} \rangle$.
- Diagonalización de $[\bar{H}(\bar{A})_{\text{mod.}}]$ y suma de los inversos de los valores propios.
- Evaluación de α' , conociendo $\langle r^2 \rangle_{\bar{A}}$.
- Cálculo de $\{\eta\}$ a partir de la expresión (2.25).

En las tablas (4.14) a (4.17) se muestran los 50 valores propios de una cadena de polimetileno de $N+1=51$ con $h^*=0,10, 0,15; 0,20$ y $0,25$. Para $h^*=0,30$ resultan valores complejos.

En las tablas (4.18) a (4.21) figuran los resultados para $\{\eta\}$ y ϕ frente a $N+1$ para los mencionados valores de h^* .

En la figura (4.2) se representa $\{\eta\}$ frente a $N+1$ para esos mismos valores.

La tercera modificación consiste en introducir en el esquema anterior $N-3$ osciladores adicionales que unen los eslabones i y j , tales que $|i-j|=4$. Por tanto,

VALORES PROPIOS; $h^*=0.15$; 2ª Modificación.

0.0031	0.0109	0.0219	0.0359	0.0525	0.0717	0.0935
0.1180	0.1453	0.1755	0.2085	0.2444	0.2831	0.3245
0.3686	0.4153	0.4641	0.5150	0.5678	0.6223	0.6783
0.7353	0.7931	0.8513	0.9099	0.9684	1.027	1.084
1.140	1.195	1.249	1.301	1.350	1.397	1.442
1.485	1.524	1.561	1.594	1.624	1.651	1.675
1.696	1.714	1.729	1.742	1.753	1.760	1.765
1.768						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 6.001E-02 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 1.134E-05 \quad \gamma = 3.149E-01$$

TABLA(4.15)

VALORES PROPIOS; $h^*=0.20$; 2ª Modificación.

0.0037	0.0259	0.0419	0.0605	0.0816	0.1050	0.1307
0.1587	0.1888	0.2210	0.2550	0.2907	0.3279	0.3664
0.4059	0.4458	0.4860	0.5263	0.5666	0.6066	0.6457
0.6837	0.7205	0.7560	0.7902	0.8226	0.8530	0.8814
0.9079	0.9326	0.9542	0.9733	0.9907	1.006	1.020
1.031	1.040	1.047	1.052	1.054	1.054	1.055
1.056	1.056	1.056	1.057	1.057	1.064	1.064
0.0129						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 5.252E-02 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 8.022E-05 \quad \gamma = 2.908E-01$$

TABLA(4.16)

VALORES PROPIOS; $h^*=0.25$; 2ª Modificación.

0.0044	0.0151	0.0298	0.0478	0.0684	0.0913	0.1163
0.1432	0.1719	0.2020	0.2333	0.2655	0.2982	0.3312
0.3393	0.3437	0.3518	0.3611	0.3642	0.3726	0.3874
0.3961	0.4048	0.4217	0.4277	0.4409	0.4571	0.4610
0.4813	0.4849	0.5014	0.5109	0.5198	0.5347	0.5384
0.5555	0.5562	0.5707	0.5744	0.5847	0.5898	0.5972
0.6023	0.6081	0.6121	0.6157	0.6188	0.6200	0.6237
0.6240						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 4.902E-02 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 5.883E-04 \quad \gamma = 2.448E-01$$

TABLA(4.17)

N+1	$\phi \cdot 10^{23}$	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$	N+1	$\phi \cdot 10^{23}$	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$
23	0.958	1.622	23	1.246	2.109
31	0.986	2.312	31	1.249	2.928
41	1.009	3.147	41	1.248	3.893
51	1.038	3.908	51	1.257	4.732
TABLA (4.18) $h^*=0,10$			TABLA (4.19) $h^*=0,15$		

N+1	$\phi \cdot 10^{23}$	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$	N+1	$\phi \cdot 10^{23}$	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$
23	1.505	2.548	23	1.774	3.003
31	1.484	3.479	31	1.735	4.068
41	1.465	4.570	41	1.713	5.343
51	1.467	5.523	51	1.711	6.441
TABLA (4.20) $h^*=0,20$			TABLA (4.21) $h^*=0,25$		

VALORES PROPIOS; $h^*=0,10$; 3ª Modificación.

0.0012	0.0044	0.0095	0.0166	0.0263	0.0389	0.0548
0.0746	0.0986	0.1271	0.1604	0.1985	0.2415	0.2895
0.3422	0.3995	0.4611	0.5265	0.5956	0.6680	0.7433
0.8209	0.9005	0.9815	1.064	1.146	1.230	1.313
1.395	1.476	1.557	1.635	1.712	1.787	1.859
1.929	1.996	2.060	2.120	2.176	2.229	2.276
2.320	2.359	2.392	2.420	2.444	2.462	2.475
2.483						

$$[\lambda_k^{-1}] = 1.397E-03$$

$$[\lambda_k^2] = 7.738E-05$$

$$\gamma = 3.967E-01$$

TABLA (4.22)

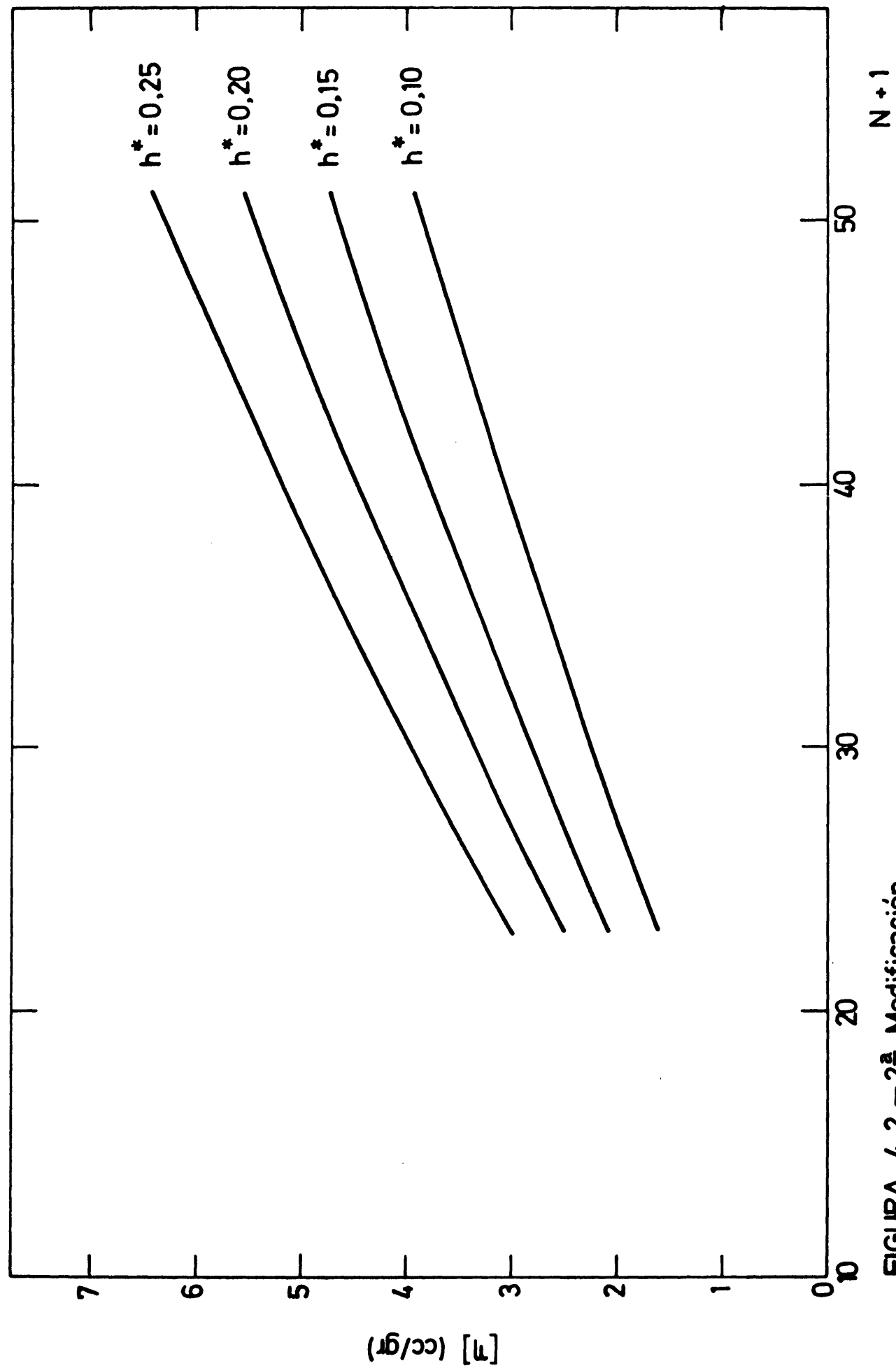


FIGURA 4.2.-2^a Modificación

el número total de osciladores de la cadena va a ser de $4N-6$, superior al de grados de libertad vibracionales. Naturalmente lo que se pretende de esta manera es dar una descripción de las interacciones de segundo orden. El procedimiento a seguir es semejante al precedente, apareciendo aquí un nuevo parámetro β_3 necesario para la construcción de la matriz $(\bar{A})_{\text{mod.}}$. Este parámetro se definirá, de acuerdo con los argumentos expuestos en el apartado (2.3), sustituyendo en (2.21), n (que representa al número $|i-j|$ correspondiente a los eslabones interaccionantes), por 4. $\langle R_{j,j\pm 4}^2 \rangle_{\text{int.}}$ es, por tanto, el promedio de las distancias cuadráticas entre los eslabones j y $j\pm 4$ considerando interacciones de segundo orden, y $\langle R_{j,j\pm 4}^2 \rangle_0$ es el mismo promedio considerando tan sólo rotación impedida. Para la clase de cadena que se propone y a través de la tabla (3.7) se llega a

$$\beta_3 = -0,00854 \quad . \quad (4.5)$$

Otro punto en el que existe diferencia con respecto a la modificación precedente es en el cálculo de $\langle r^2 \rangle_{\bar{A}}$ que ahora se efectúa contando con las interacciones de segundo orden. Los valores de $\langle r^2 \rangle$ frente a $N+1$ con este tipo de interacción, calculadas por el procedimiento de Flory, figuran en la tabla (3.6). Se puede ver que para $N+1=51$, el más alto entre los considerados, siguiendo la expresión (2.22), se obtiene que

$$(\alpha')^2 = 899/822 = 1,09 \quad , \quad (4.6)$$

lo que significa que las interacciones de órdenes superiores al segundo representan una aportación bastante pequeña (inferior al 10%) a los promedios de cadenas de pequeño número de eslabones.

Los valores propios para $N+1=51$ y $h^*=0,10; 0,15; 0,20$ y $0,25$ correspondientes a esta tercera modificación se muestran en las tablas (4.22) a (4.25). Para $h^* \geq 0,30$

VALORES PROPIOS; $h^* = 0,15$; 3ª Modificación.

0.0015	0.0055	0.0116	0.0201	0.0311	0.0452	0.0626
0.0837	0.1087	0.1377	0.1707	0.2076	0.2483	0.2925
0.3401	0.3905	0.4434	0.4983	0.5549	0.6129	0.6720
0.7315	0.7911	0.8506	0.9097	0.9682	1.026	1.082
1.137	1.190	1.242	1.291	1.339	1.384	1.428
1.469	1.508	1.545	1.579	1.610	1.638	1.664
1.686	1.707	1.723	1.738	1.750	1.759	1.765
1.768						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 1.127E-03 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 4.755E-05 \quad \gamma = 3.745E-01$$

TABLA (4.23)

VALORES PROPIOS; $h^* = 0,20$; 3ª Modificación.

0.0018	0.0066	0.0138	0.0235	0.0360	0.0516	0.0704
0.0928	0.1187	0.1481	0.1809	0.2166	0.2549	0.2955
0.3379	0.3815	0.4258	0.4701	0.5143	0.5580	0.6008
0.6423	0.6820	0.7199	0.7560	0.7901	0.8220	0.8514
0.8787	0.9038	0.9270	0.9472	0.9650	0.9813	0.9960
1.009	1.020	1.029	1.037	1.042	1.047	1.049
1.052	1.053	1.053	1.054	1.054	1.054	1.061
1.062						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 9.570E-02 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 3.228E-05 \quad \gamma = 3.524E-01$$

TABLA (4.24)

VALORES PROPIOS; $h^* = 0,25$; 3ª Modificación.

0.0022	0.0077	0.0159	0.0269	0.0408	0.0578	0.0781
0.1017	0.1286	0.1585	0.1909	0.2254	0.2614	0.2983
0.3354	0.3392	0.3436	0.3514	0.3607	0.3710	0.3729
0.3859	0.4027	0.4078	0.4196	0.4375	0.4422	0.4572
0.4736	0.4770	0.4965	0.5029	0.5146	0.5294	0.5329
0.5498	0.5531	0.5650	0.5729	0.5793	0.5893	0.5923
0.6022	0.6038	0.6119	0.6123	0.6175	0.6180	0.6225
0.6225						

$$\sum \lambda_k^{-1} = 2.619E-02 \quad \sum \lambda_k^{-2} = 2.361E-05 \quad \gamma = 3.178E-01$$

TABLA (4.25)

aparecen valores propios complejos. Los valores correspondientes de ϕ y $\{n\}$ para esos h^* se recogen en las tablas (4.26) a (4.29), y en la figura (4.3) se representa $\{n\}$ frente a $N+1$.

4.3.- Resultados de otras teorías.

Para poder tener un criterio de la influencia - que sobre los resultados ejercen las modificaciones al formalismo de Rouse-Zimm que hemos introducido en este trabajo, es necesario para compararlos con los resultados de otras teorías. Con este fin se ha procedido al cálculo de $\{n\}$ y ϕ para distintas teorías hidrodinámicas, utilizando en cada caso el modelo de cadena que le es aplicable - según su formalismo.

En primer lugar se ha seguido el esquema propuesto por Yamakawa (30), ya descrito en el capítulo I (apartado 1.3). En resumen sus principales características son

- a) resolución de la ecuación de valores propios en la - forma aproximada de ecuación integro-diferencial.
- b) utilización del método de perturbaciones de Pyun-Fixman que evita el promedio previo del tensor de Oseen.
- c) Consideración de un volumen finito para los eslabones, que se introduce a través de un parámetro de interacción hidrodinámica reducido, $\tilde{\gamma}$, dimensionalmente idéntico a h^* .

A partir de la expresión (1.104), es posible conseguir resultados para ϕ en función de $\tilde{\gamma}$ (ó de h^*) y de $N+1$. Como la cadena polimérica se supone aquí que es una cadena estadística, $\{n\}$ se calcula a partir de ϕ , utilizando la ecuación (1.83).

N+1	$\phi \cdot 10^{-23}$	$(\eta) \text{ c.c./gr}$	N+1	$\phi \cdot 10^{-23}$	$(\eta) \text{ (c.c./gr.)}$
23	1.037	1.755	23	1.328	2.248
31	1.049	2.459	31	1.308	3.067
41	1.064	3.319	41	1.308	4.080
51	1.092	4.111	51	1.321	4.973
TABLA (4.26) $h^* = 0, 10$			TABLA (4.27) $h^* = 0, 15$		

N+1	$\phi \cdot 10^{-23}$	$(\eta) \text{ (c.c./gr.)}$	N+1	$\phi \cdot 10^{-23}$	$(\eta) \text{ (c.c./gr.)}$
23	1.576	2.668	23	1.811	3.066
31	1.527	3.580	31	1.736	4.070
41	1.494	4.660	41	1.691	5.275
51	1.496	5.632	51	1.684	6.340
TABLA (4.28) $h^* = 0, 20$			TABLA (4.29) $h^* = 0, 25$		

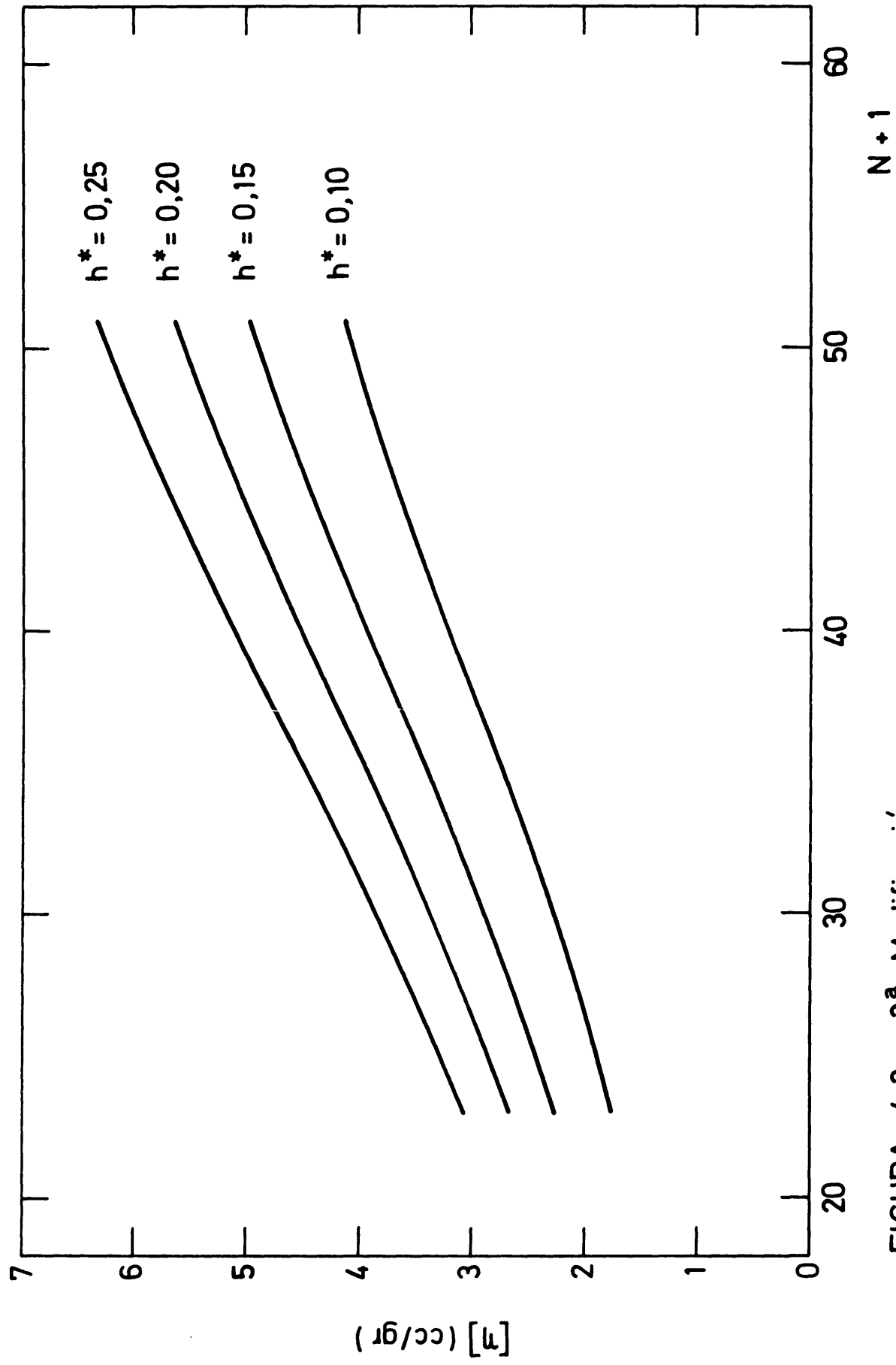


FIGURA 4.3. — 3ª Modificación

En las tablas (4.30) a (4.33) se recogen los valores de (η) y ϕ frente a $N+1$, para $h^*=0,05; 0,10; 0,20$ y $0,25$, hallados de dicha manera. En la figura (4.4) se muestra la representación gráfica correspondiente.

El segundo esquema seguido es el de Osaki (22), que también se ha reseñado en el apartado (1.3). Sus puntos más sobresalientes son

- a) planteamiento de la ecuación integro-diferencial (1.66) de Rouse-Zimm, lo que implica el uso del promedio previo del tensor de Oseen.
- b) Corrección de los límites del intervalo de integración, lo que lleva a la introducción de h^* y a una redefinición de la ecuación integro-diferencial (1.110). Su resolución se lleva a cabo siguiendo el método de Tschoegl también expuesto dentro del mismo apartado.

En las tablas (4.34) a (4.36) se muestran (η) , calculada a partir de (1.83), y ϕ , frente a $N+1$, para los valores de h^* indicados anteriormente, teniendo en cuenta que $\phi=2,84 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ en todo el intervalo de $N+1$, cuando $h^*=0,25$. La gráfica (4.5) visualiza estos resultados.

El tercer modelo hidrodinámico que consideramos es el de Thurston-Morrison (33). En él se propone la resolución exacta de la ecuación matricial de valores propios, mediante procedimientos de cálculo numérico.

Como se ha mencionado en el apartado (4.1) de este mismo capítulo, hemos resuelto dicha ecuación, para distintos h^* , como comprobación del método de diagonalización empleado. En las tablas (4.37) a (4.41) se resumen los resultados para (η) y ϕ , obtenidos empleando el modelo de cadena estadística, que está implícito en el formalismo de Thurston-Morrison, y tabulados de la

N+1	ϕ	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$	N+1	ϕ	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$
3	2.07E+22	0.0049	3	5.13E+22	0.0120
4	2.69E+22	0.0088	4	6.42E+22	0.0210
5	3.17E+22	0.0129	5	7.37E+22	0.0299
6	3.58E+22	0.0170	6	8.12E+22	0.0386
7	3.93E+22	0.0211	7	8.74E+22	0.0469
8	4.24E+22	0.0252	8	9.27E+22	0.0550
9	4.52E+22	0.0292	9	9.73E+22	0.0628
10	4.77E+22	0.0331	10	1.01E+23	0.0704
11	5.00E+22	0.0370	11	1.05E+23	0.0777
12	5.21E+22	0.0408	12	1.08E+23	0.0848
13	5.41E+22	0.0446	13	1.11E+23	0.0918
14	5.59E+22	0.0484	14	1.14E+23	0.0985
15	5.77E+22	0.0521	15	1.16E+23	0.1050
16	5.93E+22	0.0557	16	1.19E+23	0.1115
17	6.09E+22	0.0593	17	1.21E+23	0.1178
18	6.24E+22	0.0629	18	1.23E+23	0.1239
19	6.38E+22	0.0664	19	1.25E+23	0.1300
20	6.52E+22	0.0699	20	1.27E+23	0.1359
21	6.64E+22	0.0733	21	1.28E+23	0.1417
31	7.71E+22	0.1061	31	1.42E+23	0.1949
41	8.50E+22	0.1363	41	1.51E+23	0.2416
51	9.13E+22	0.1647	51	1.57E+23	0.2838
61	9.66E+22	0.1915	61	1.63E+23	0.3227
71	1.01E+23	0.2171	71	1.67E+23	0.3590
81	1.05E+23	0.2416	81	1.71E+23	0.3932
91	1.09E+23	0.2653	91	1.74E+23	0.4256
101	1.12E+23	0.2881	101	1.77E+23	0.4565
151	1.24E+23	0.3929	151	1.87E+23	0.5942
201	1.33E+23	0.4863	201	1.94E+23	0.7125
251	1.39E+23	0.5716	251	1.99E+23	0.8182
301	1.45E+23	0.6509	301	2.03E+23	0.9146
TABLA (4.30) Yamakawa; $h^*=0,05$			TABLA (4.31) Yamakawa; $h^*=0,10$		

N+1	ϕ	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$	N+1	ϕ	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$
3	2.01E+23	0.0472	3	5.48E+23	0.1285
4	2.16E+23	0.0706	4	4.64E+23	0.1518
5	2.25E+23	0.0914	5	4.32E+23	0.1752
6	2.32E+23	0.1100	6	4.14E+23	0.1967
7	2.36E+23	0.1269	7	4.03E+23	0.2163
8	2.40E+23	0.1425	8	3.95E+23	0.2343
9	2.43E+23	0.1569	9	3.89E+23	0.2509
10	2.46E+23	0.1705	10	3.84E+23	0.2664
11	2.48E+23	0.1832	11	3.80E+23	0.2810
12	2.49E+23	0.1954	12	3.76E+23	0.2947
13	2.51E+23	0.2069	13	3.73E+23	0.3077
14	2.52E+23	0.2179	14	3.70E+23	0.3200
15	2.53E+23	0.2284	15	3.68E+23	0.3318
16	2.54E+23	0.2386	16	3.66E+23	0.3432
17	2.55E+23	0.2484	17	3.64E+23	0.3541
18	2.56E+23	0.2579	18	3.62E+23	0.3646
19	2.57E+23	0.2671	19	3.60E+23	0.3747
20	2.57E+23	0.2760	20	3.58E+23	0.3845
21	2.58E+23	0.2846	21	3.57E+23	0.3940
31	2.62E+23	0.3606	31	3.46E+23	0.4766
41	2.64E+23	0.4238	41	3.39E+23	0.5444
51	2.66E+23	0.4790	51	3.34E+23	0.6031
61	2.67E+23	0.5286	61	3.31E+23	0.6555
71	2.67E+23	0.5739	71	3.27E+23	0.7032
81	2.68E+23	0.6160	81	3.25E+23	0.7472
91	2.68E+23	0.6554	91	3.23E+23	0.7884
101	2.68E+23	0.6926	101	3.21E+23	0.8271
151	2.70E+23	0.8546	151	3.14E+23	0.9950
201	2.70E+23	0.9904	201	3.09E+23	1.1348
251	2.70E+23	1.1096	251	3.06E+23	1.2571
301	2.70E+23	1.2171	301	3.04E+23	1.3672
TABLA (4.32) Yamakawa; $h^*=0, 20$			TABLA (4.33) Yamakawa; $h^*=0, 25$		

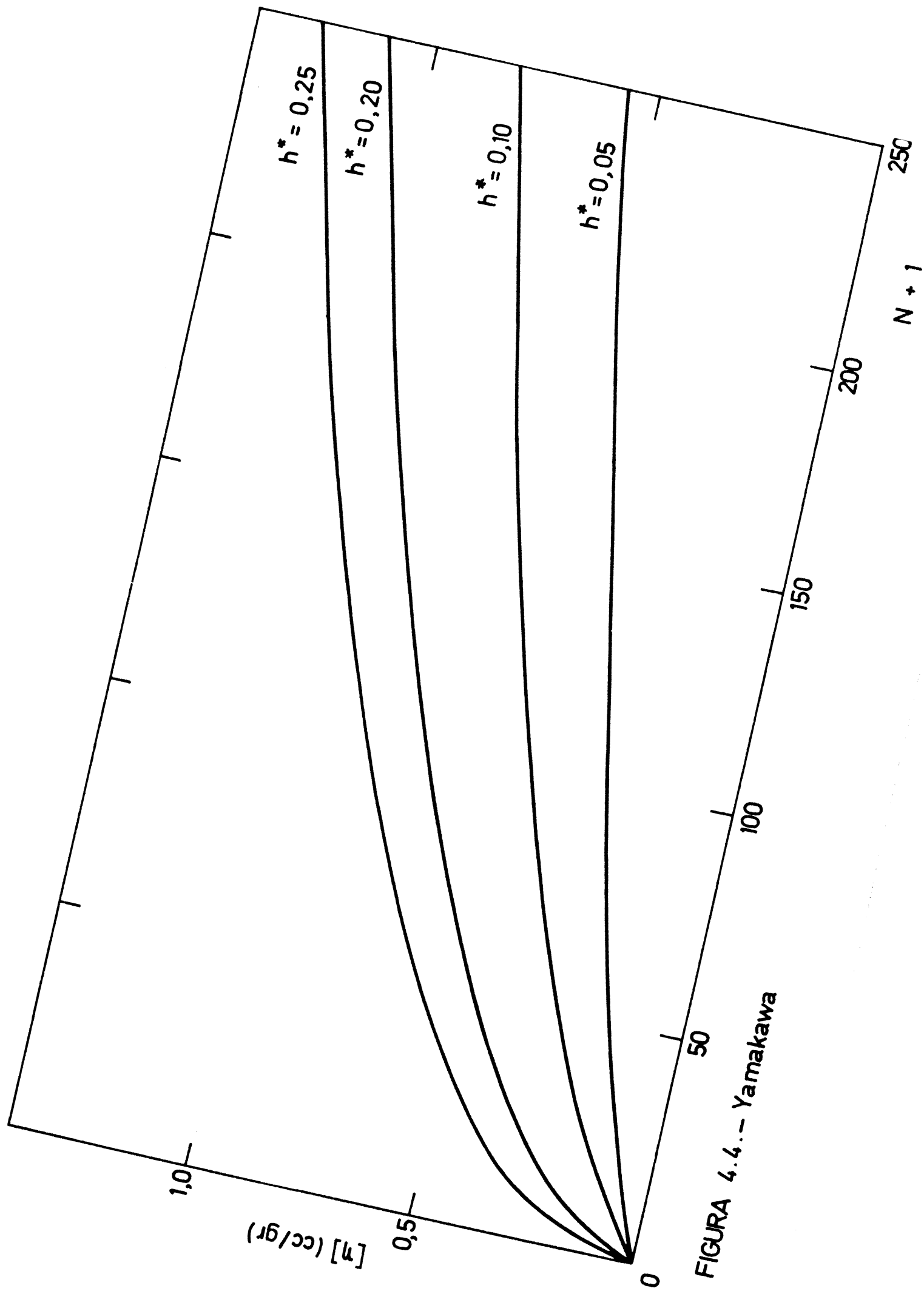


FIGURA 4.4.— Yamakawa

N+1	ϕ	$(n)(c.c./gr.)$	N+1	ϕ	$(n)(c.c./gr.)$
3	2.54E+22	0.0060	3	5.75E+22	0.0135
4	3.04E+22	0.0099	4	6.69E+22	0.0219
5	3.44E+22	0.0140	5	7.41E+22	0.0301
6	3.78E+22	0.0180	6	8.00E+22	0.0380
7	4.08E+22	0.0219	7	8.50E+22	0.0456
8	4.35E+22	0.0258	8	8.93E+22	0.0530
9	4.59E+22	0.0296	9	9.32E+22	0.0602
10	4.81E+22	0.0334	10	9.66E+22	0.0671
11	5.02E+22	0.0372	11	9.98E+22	0.0738
12	5.21E+22	0.0408	12	1.03E+23	0.0804
13	5.39E+22	0.0445	13	1.05E+23	0.0868
14	5.56E+23	0.0481	14	1.08E+23	0.0931
15	5.72E+22	0.0516	15	1.10E+23	0.0993
16	5.87E+22	0.0551	16	1.12E+23	0.1053
17	6.02E+22	0.0586	17	1.14E+23	0.1112
18	6.15E+22	0.0620	18	1.16E+23	0.1170
19	6.28E+22	0.0654	19	1.18E+23	0.1226
20	6.41E+22	0.0688	20	1.20E+23	0.1282
21	6.53E+22	0.0721	21	1.21E+23	0.1337
31	7.55E+22	0.1039	31	1.34E+23	0.1845
41	8.32E+22	0.1334	41	1.43E+23	0.2298
51	8.94E+22	0.1613	51	1.50E+23	0.2711
61	9.47E+22	0.1878	61	1.56E+23	0.3094
71	9.93E+22	0.2132	71	1.61E+23	0.3454
81	1.03E+23	0.2376	81	1.65E+23	0.3795
91	1.07E+23	0.2612	91	1.68E+23	0.4119
101	1.10E+23	0.2840	101	1.72E+23	0.4429
151	1.23E+23	0.3895	151	1.84E+23	0.5820
201	1.32E+23	0.4842	201	1.92E+23	0.7027
251	1.39E+23	0.5712	251	1.98E+23	0.8110
301	1.45E+23	0.6524	301	2.02E+23	0.9102
TABLA (4.34) Osaki; $h^*=0,05$			TABLA (4.35) Osaki; $h^*=0,10$		

N+1	ϕ	(η) (c.c./gr.)	N+1	ϕ	(η) (c.c./gr.)
3	1.62E+23	0.0380	19	2.20E+23	0.2292
4	1.74E+23	0.0569	20	2.21E+23	0.2374
5	1.82E+23	0.0740	21	2.22E+23	0.2455
6	1.89E+23	0.0896	31	2.30E+23	0.3172
7	1.94E+23	0.1039	41	2.36E+23	0.3780
8	1.98E+23	0.1173	51	2.39E+23	0.4318
9	2.01E+23	0.1299	61	2.42E+23	0.4805
10	2.04E+23	0.1418	71	2.45E+23	0.5254
11	2.07E+23	0.1531	81	2.47E+23	0.5673
12	2.09E+23	0.1638	91	2.48E+23	0.6067
13	2.11E+23	0.1742	101	2.50E+23	0.6439
14	2.13E+23	0.1841	151	2.55E+23	0.8076
15	2.15E+ 0	0.1937	201	2.58E+23	0.9460
16	2.16E+23	0.2030	251	2.60E+23	1.0682
17	2.18E+23	0.2120	301	2.62E+23	1.1789
18	2.19E+23	0.2207			

TABLA (4.36)

Osaki; $h^*=0,20$

N+1	ϕ	(η) (c.c./gr.)	N+1	ϕ	(η) (c.c./gr.)
2	5.21E+22	0.0063	14	6.33E+22	0.0548
3	4.84E+22	0.0114	15	6.46E+22	0.0583
4	4.87E+22	0.0159	16	6.58E+22	0.0618
5	5.00E+22	0.0203	17	6.70E+22	0.0652
6	5.15E+22	0.0244	18	6.81E+22	0.0686
7	5.31E+22	0.0285	19	6.92E+22	0.0720
8	5.47E+22	0.0325	20	7.03E+22	0.0754
9	5.63E+22	0.0363	21	7.13E+22	0.0787
10	5.78E+22	0.0401	31	8.01E+22	0.1102
11	5.93E+22	0.0439	41	8.70E+22	0.1396
12	6.07E+22	0.0476	51	9.28E+22	0.1673
13	6.20E+22	0.0512			

TABLA (4.37)

Thurston-Morrison; $h^*=0,05$

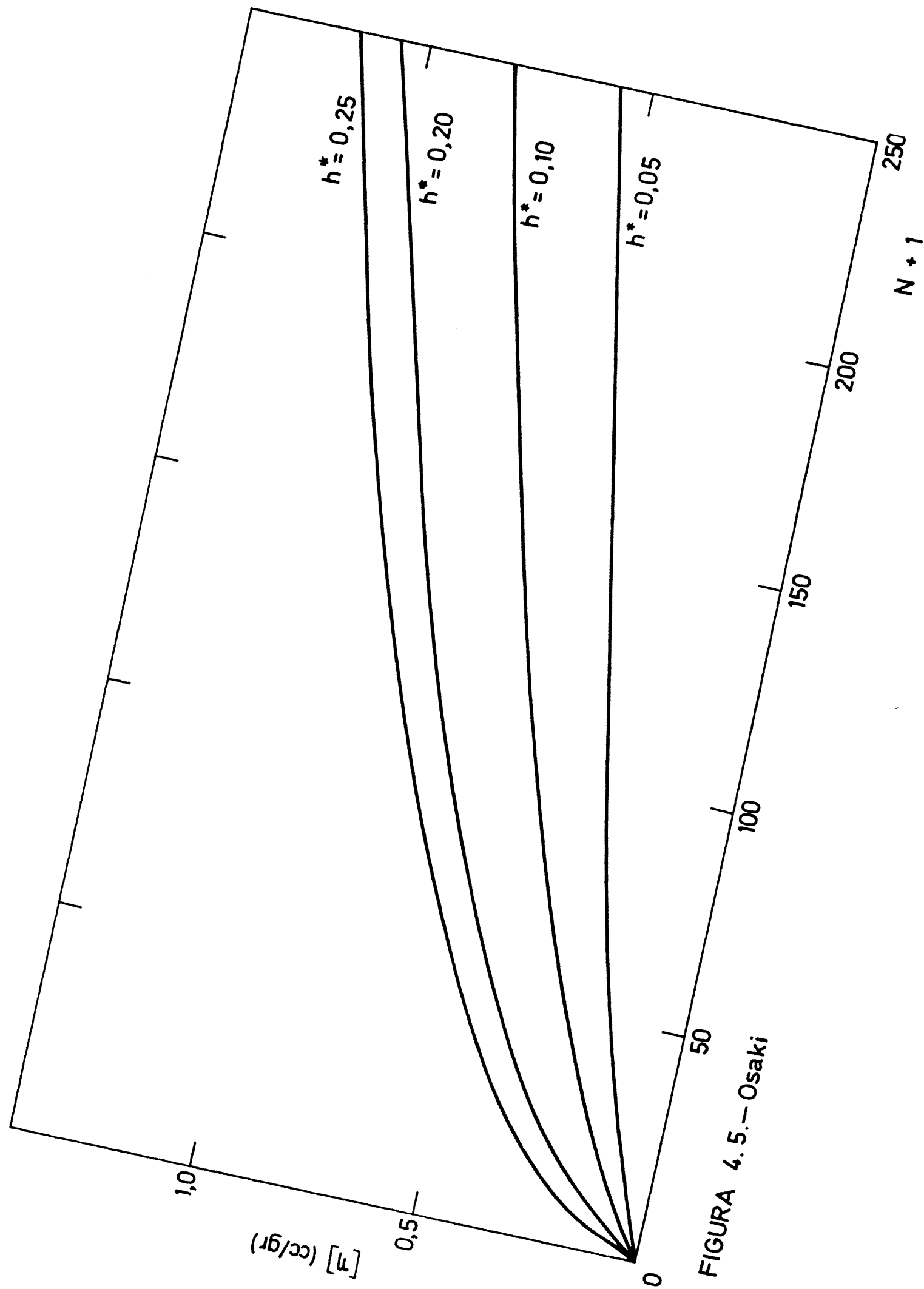


FIGURA 4.5.—Osaki

N+1	ϕ	(n) (c.c./gr.)	N+1	ϕ	(n) (c.c./gr.)
2	1.13E+23	0.0137	2	2.70E+23	0.0329
3	1.03E+23	0.0242	3	2.37E+23	0.0557
4	1.02E+23	0.0334	4	2.28E+23	0.0745
5	1.03E+23	0.0420	5	2.24E+23	0.0909
6	1.05E+23	0.0500	6	2.22E+23	0.1057
7	1.07E+23	0.0576	7	2.22E+23	0.1193
8	1.10E+23	0.0650	8	2.22E+23	0.1319
9	1.12E+23	0.0720	9	2.23E+23	0.1438
10	1.14E+23	0.0789	10	2.23E+23	0.1551
11	1.16E+23	0.0855	11	2.24E+23	0.1659
12	1.17E+23	0.0920	12	2.25E+23	0.1762
13	1.19E+23	0.0983	13	2.26E+23	0.1861
14	1.21E+23	0.1045	14	2.26E+23	0.1956
15	1.22E+23	0.1105	15	2.27E+23	0.2048
16	1.24E+23	0.1164	16	2.28E+23	0.2137
17	1.26E+23	0.1222	17	2.28E+23	0.2224
18	1.27E+23	0.1279	18	2.29E+23	0.2308
19	1.28E+23	0.1335	19	2.30E+23	0.2390
20	1.30E+23	0.1389	20	2.30E+23	0.2470
21	1.31E+23	0.1444	21	2.31E+23	0.2547
31	1.41E+23	0.1944	31	2.36E+23	0.3246
41	1.49E+23	0.2391	41	2.40E+23	0.3842
51	1.55E+23	0.2799	51	2.42E+23	0.4371
TABLA (4.38) Thurston-Morrison; $h^*=0, 10$			TABLA (4.39) Turston-Morrison; $h^*=0, 20$		

N+1	ϕ	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$	N+1	ϕ	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$
2	3.74E+23	0.0456	2	8.92E+23	0.1085
3	3.21E+23	0.0755	3	6.97E+23	0.1637
4	3.03E+23	0.0990	4	6.18E+23	0.2021
5	2.94E+23	0.1191	5	5.72E+23	0.2322
6	2.88E+23	0.1368	6	5.42E+23	0.2574
7	2.85E+23	0.1529	7	5.20E+23	0.2793
8	2.82E+23	0.1676	8	5.04E+23	0.2989
9	2.81E+23	0.1814	9	4.90E+23	0.3166
10	2.80E+23	0.1943	10	4.80E+23	0.3330
11	2.79E+23	0.2065	11	4.70E+23	0.3482
12	2.78E+23	0.2181	12	4.62E+23	0.3624
13	2.78E+23	0.2292	13	4.56E+23	0.3759
14	2.77E+23	0.2399	14	4.50E+23	0.3887
15	2.77E+23	0.2501	15	4.44E+23	0.4009
16	2.77E+23	0.2600	16	4.39E+23	0.4126
17	2.77E+23	0.2695	17	4.35E+23	0.4238
18	2.77E+23	0.2788	18	4.31E+23	0.4346
19	2.76E+23	0.2878	19	4.28E+23	0.4450
20	2.76E+23	0.2965	20	4.24E+23	0.4550
21	2.76E+23	0.3050	21	4.21E+23	0.4648
31	2.76E+23	0.3805	31	4.00E+23	0.5499
41	2.77E+23	0.4441	41	3.86E+23	0.6199
51	2.77E+23	0.5001	51	3.78E+23	0.6808
TABLA (4.40) Thurston-Morrison; $h^* = 0, 25$			TABLA (4.41) Thurston-Morrison; $h^* = 0, 40$		

misma forma que en los casos anteriores. La figura (4.6) - contiene las gráficas correspondientes a dichos resultados.

Por último se calculan $\{\eta\}$ y ϕ utilizando un modelo hidrodinámico que no proviene del formalismo de Rouse-Zimm, sino del de Kirkwood-Riseman. Es el propuesto por Perico-Rossi (9), basado en la resolución de la ecuación matricial

$$\bar{\phi} = \frac{1}{6} b^2 (\mathbf{I} + \bar{\lambda} \bar{P})^{-1} \bar{G} \quad , \quad (4.7)$$

Siendo

$$G_{jk} = \langle \vec{S}_j \vec{S}_k \rangle / b^2 \quad , \quad (4.8)$$

y

$$\begin{aligned} P_{jk} &= b \langle R_{jk} \rangle^{-1} & ; & \quad j \neq k \\ P_{jk} &= 0 & ; & \quad j = k \end{aligned} \quad (4.9)$$

$\bar{\lambda}$ es el parámetro de interacción hidrodinámica reducido usado en la teoría de Kirkwood-Riseman, definido en la ecuación (1.20), y que se relaciona con h^* a través de la expresión

$$\bar{\lambda} = \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/2} h^* \quad , \quad (4.10)$$

$\bar{\phi}$ es la matriz cuyo términos, $\bar{\phi}_{jk}$, se definen en la expresión (1.14) e intervienen en el cálculo de $\{\eta\}$, con dicho formalismo, a través de (1.15).

Puede comprobarse que (4.7) es la ecuación matricial que resume a todas las del tipo de la (1.13), necesarias en los cálculos. Por tanto, este método es equivalente, en el formalismo de Kirkwood-Riseman, al de Thurston-Morrison en la teoría de Rouse-Zimm.

Para la resolución de (4.7) es necesario conocer una serie de promedios intramoleculares de la cadena que se proponga como modelo adecuado. Se puede demos-

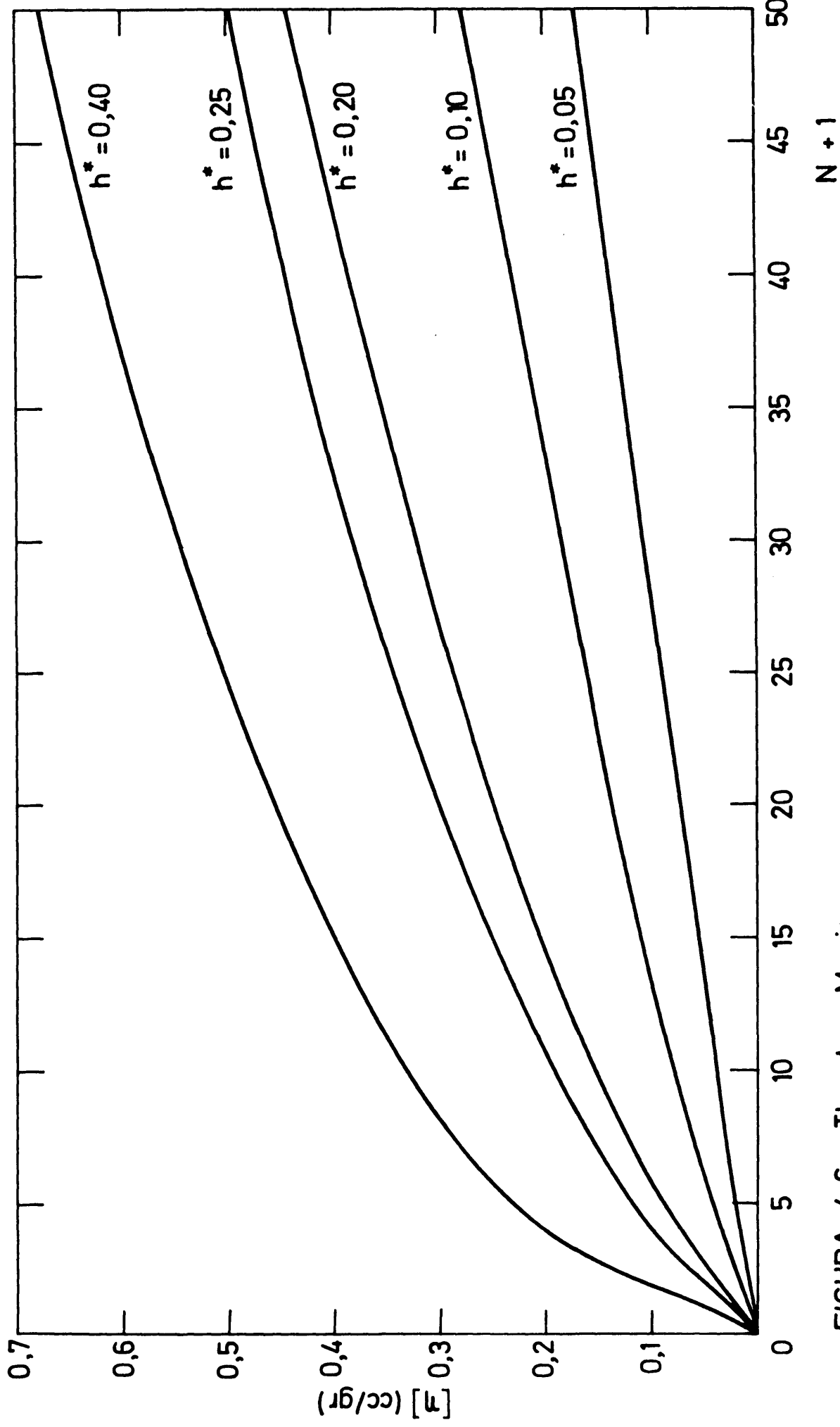


FIGURA 4.6.— Thurston - Morrison

trar (59) que

$$\langle \vec{S}_j \vec{S}_k \rangle = \left[2(N+1) \right]^{-1} \sum_{i=1}^{N+1} \left(\langle R_{ij}^2 \rangle + \langle R_{ik}^2 \rangle \right) - \frac{1}{2} \langle R_{jk}^2 \rangle - \langle S^2 \rangle, \quad (4.11)$$

con lo que los tipos de promedios a calcular son $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$, $\langle R_{ij}^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$. Perico y Rossi suponen una cadena con rotación impedida y sin interacciones entre eslabones para los que $|i-j| > 3$. Los parámetros correspondientes a esta cadena se definieron en la expresión (3.25). Con ellos se obtuvieron por el método de Borsellino los valores para $\langle R_{ij}^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$ que figuran en la tabla (3.5), y con el método de simulación descrito en el capítulo III, los valores para $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ expresados en la tabla (3.8). Utilizándolos, es posible llegar hasta (n) a través de los $\tilde{\phi}_{kk}$ de la matriz $\tilde{\phi}$, que se halla resolviendo la ecuación (4.7). Si se aplica la ecuación (1.85), se calculan los correspondientes ϕ , empleando el $\langle r^2 \rangle$ pertinente para cada $N+1$. En este caso $\langle r^2 \rangle$ será idéntico al $\langle R_{ij}^2 \rangle$ calculado para $|i-j|=N$.

En las tablas (4.42) a (4.46) se exponen (n) y ϕ frente a $N+1$ en función de h^* (proporcional a $\tilde{\lambda}$), de idéntica forma a como se hizo para los modelos anteriores. La figura (4.7) resume graficamente estos resultados.

4.4.- Comparación entre las distintas modificaciones

Una vez calculados (n) y ϕ según los distintos esquemas descritos, es necesario proceder a la comparación entre ellos. Así, en las figuras (4.8) a (4.11), se representan los distintos valores de ϕ frente a $N+1$, para las tres modificaciones propuestas por nosotros y según las predicciones de las cuatro teorías que se comentan en el apartado anterior, para $h^*=0,10;0,20;0,25$ y $0,40$ respectivamente.

Las conclusiones que se derivan de esta compa-

N+1	ϕ	(η)(c.c./gr.)	N+1	ϕ	(η)(c.c./gr.)
3	3.58E+22	0.0130	3	7.44E+22	0.0269
4	2.68E+22	0.0214	4	5.46E+22	0.0437
5	2.38E+22	0.0312	5	4.78E+22	0.0627
6	2.20E+22	0.0422	6	4.36E+22	0.0836
7	2.12E+22	0.0542	7	4.16E+22	0.1063
8	2.08E+22	0.0671	8	4.03E+22	0.1302
9	2.06E+22	0.0808	9	3.97E+22	0.1554
10	2.06E+22	0.0951	10	3.94E+22	0.1815
11	2.08E+22	0.1100	11	3.94E+22	0.2085
12	2.10E+22	0.1254	12	3.96E+22	0.2362
13	2.13E+22	0.1413	13	3.99E+22	0.2644
14	2.16E+22	0.1575	14	4.03E+22	0.2932
15	2.20E+22	0.1740	15	4.07E+22	0.3223
16	2.24E+22	0.1909	16	4.12E+22	0.3518
17	2.28E+22	0.2080	17	4.18E+22	0.3816
18	2.32E+22	0.2253	18	4.24E+22	0.4117
19	2.36E+22	0.2428	19	4.30E+22	0.4419
20	2.40E+22	0.2605	20	4.36E+22	0.4723
21	2.44E+22	0.2783	21	4.42E+22	0.5029
31	2.86E+22	0.4610	31	5.04E+22	0.8111
41	3.24E+22	0.6468	41	5.61E+22	1.1168
TABLA (4.42) Perico-Rossi; $H^* = 0,05$			TABLA (4.43) Perico-Rossi; $H^* = 0,10$		

N+1	ϕ	$(\eta)(c.c./gr.)$	N+1	ϕ	$(\eta)(c.c./gr.)$
3	1.61E+23	0.0583	3	2.11E+23	0.0761
4	1.14E+23	0.0912	4	1.46E+23	0.1168
5	9.68E+22	0.1269	5	1.22E+23	0.1600
6	8.62E+22	0.1653	6	1.07E+23	0.2058
7	8.04E+22	0.2055	7	9.91E+22	0.2534
8	7.65E+22	0.2473	8	9.36E+22	0.3025
9	7.42E+22	0.2905	9	9.01E+22	0.3527
10	7.27E+22	0.3347	10	8.77E+22	0.4040
11	7.18E+22	0.3797	11	8.62E+22	0.4559
12	7.13E+22	0.4254	12	8.52E+22	0.5084
13	7.11E+22	0.4716	13	8.46E+22	0.5612
14	7.12E+22	0.5183	14	8.43E+22	0.6144
15	7.14E+22	0.5652	15	8.44E+22	0.6678
16	7.18E+22	0.6123	16	8.45E+22	0.7212
17	7.22E+22	0.6596	17	8.48E+22	0.7746
18	7.27E+22	0.7069	18	8.52E+22	0.8281
19	7.33E+22	0.7543	19	8.57E+22	0.8814
20	7.39E+22	0.8017	20	8.62E+22	0.9347
21	7.46E+22	0.8490	21	8.68E+22	0.9878
31	8.18E+22	1.3163	31	9.37E+22	1.5081
41	8.86E+22	1.7658	41	1.01E+23	2.0036
TABLA (4.44)			TABLA (4.45)		
Perico-Rossi; $h^* = 0,20$			Perico-Rossi; $h^* = 0,25$		

3	3.90E+23	0.1411	14	1.19E+23	0.8640
4	2.54E+23	0.2035	15	1.18E+23	0.9310
5	2.03E+23	0.2665	16	1.17E+23	0.9975
6	1.73E+23	0.3309	17	1.16E+23	1.0637
7	1.55E+23	0.3960	18	1.16E+23	1.1297
8	1.43E+23	0.4620	19	1.16E+23	1.1952
9	1.35E+23	0.5284	20	1.16E+23	1.2604
10	1.29E+23	0.5954	21	1.16E+23	1.3252
11	1.25E+23	0.6624	31	1.21E+23	1.9501
12	1.22E+23	0.7297	41	1.27E+23	2.533
13	1.20E+23	0.7969			

TABLA (4.46)
Perico-Rossi; $h^* = 0,40$

N+1 $\phi \cdot 10^{-23} (\text{mol}^{-1}) (\eta) (\text{c.c./gr.})$ N+1 $\phi \cdot 10^{-23} (\text{mol}^{-1}) (\eta) (\text{c.c./gr.})$

10	0.636	0.332	10	1.081	0.565
15	0.656	0.638	15	1.034	1.006
23	0.703	1.190	23	1.033	1.748
31	0.753	1.765	31	1.060	2.486
41	0.807	2.496	41	1.099	3.397
51	0.857	3.226	51	1.138	4.284

TABLA (4.47)
 $h^* = 0,10$

TABLA (4.48)
 $h^* = 0,20$

N+1 $\phi \cdot 10^{-23} (\text{mol}^{-1}) (\eta) (\text{c.c./gr.})$ N+1 $\phi \cdot 10^{-23} (\text{mol}^{-1}) (\eta) (\text{c.c./gr.})$

10	1.268	0.663	10	1.455	0.761
15	1.186	1.154	15	1.358	1.321
23	1.163	1.969	23	1.429	2.420
31	1.183	2.774	31	0.049	0.115
41	1.217	3.762	41	1.649	5.098
51	1.255	4.723	51	2.170	8.169

TABLA (4.49)

TABLA (4.50)

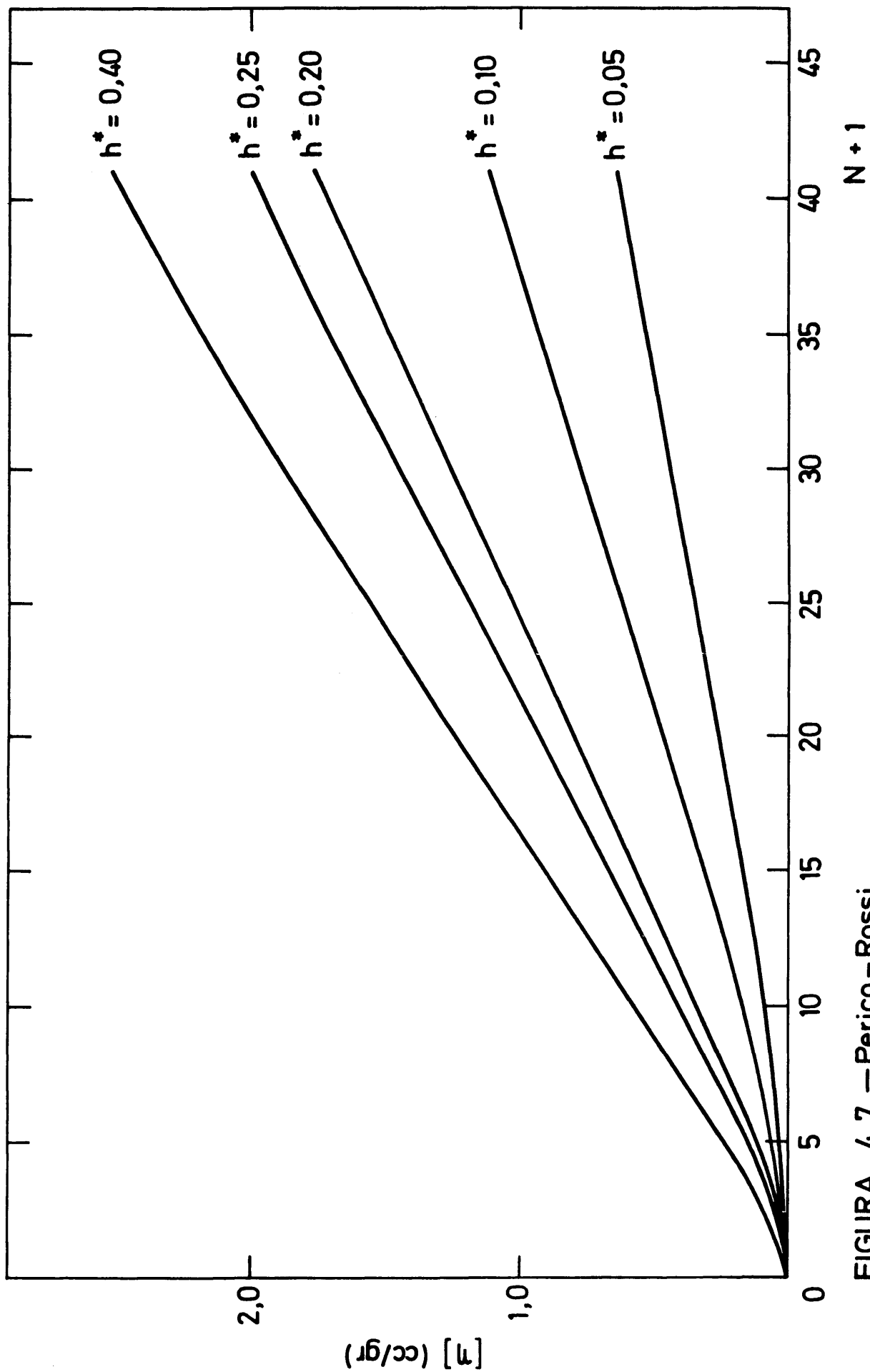


FIGURA 4.7.—Perico—Rossi

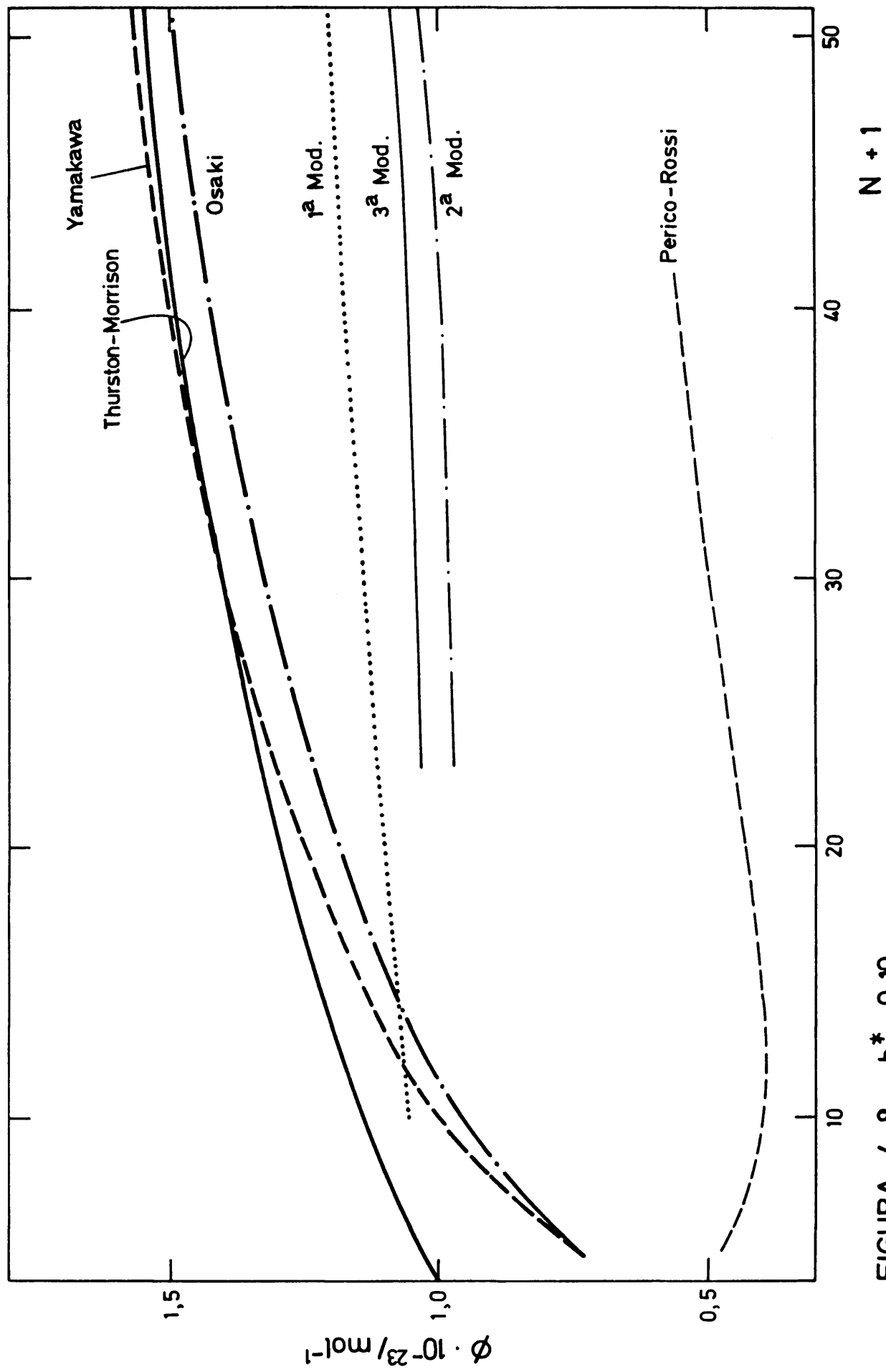


FIGURA 4.8.— $h^* = 0,10$

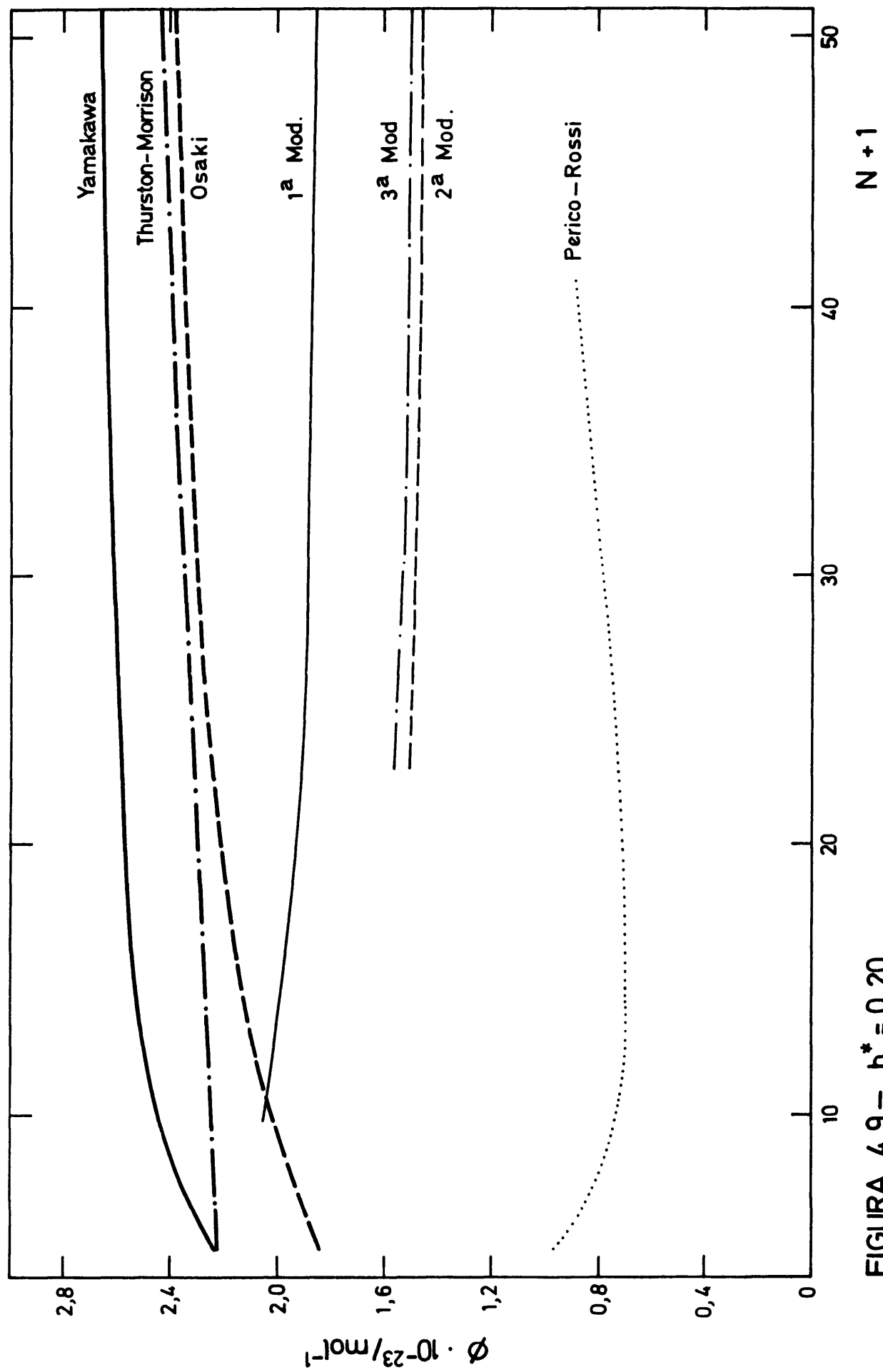


FIGURA 4.9.- $h^* = 0,20$

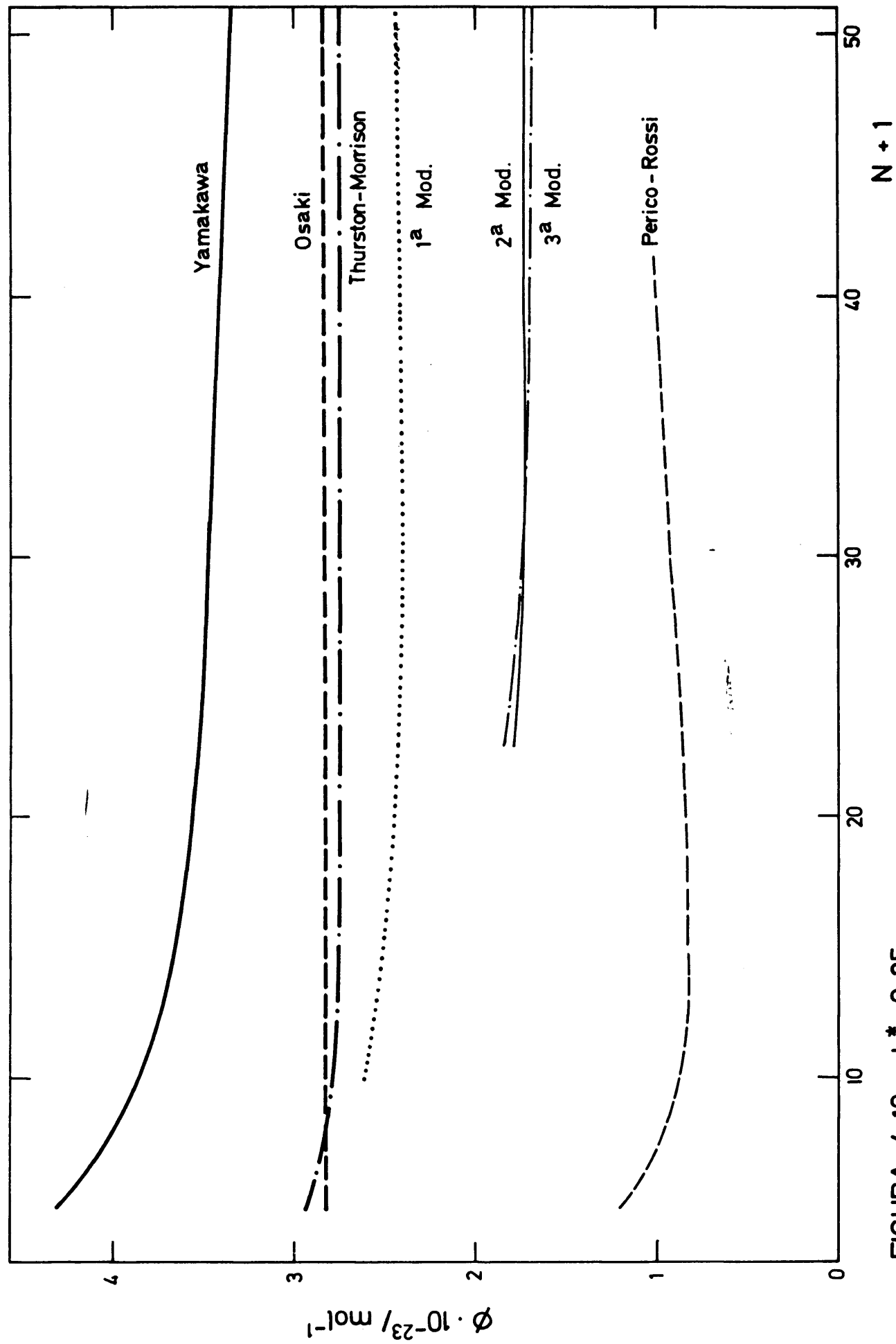


FIGURA 4.10.- $h^* = 0,25$

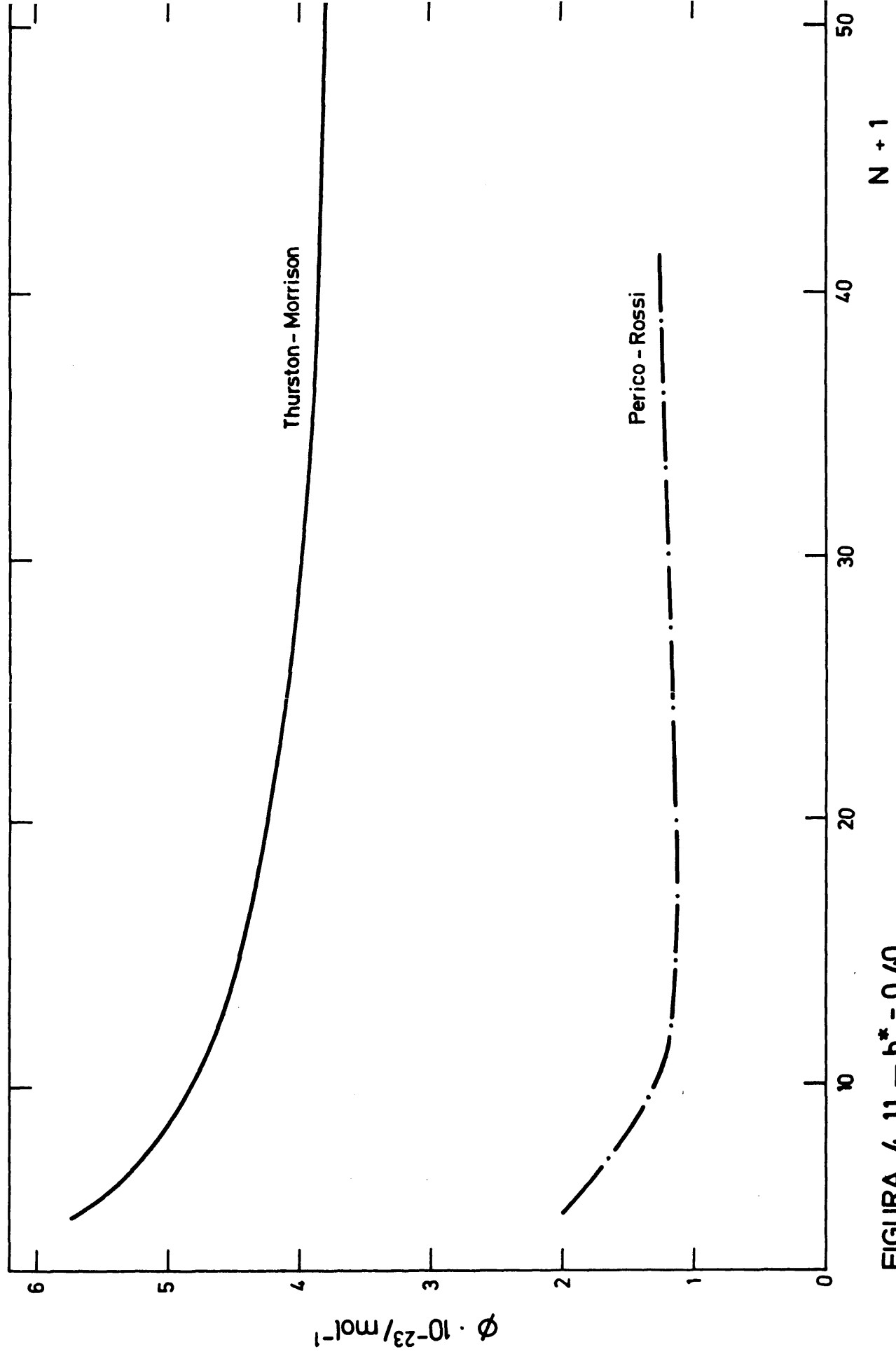


FIGURA 4.11.— $h^* = 0,40$

ración son

- a) Nuestras modificaciones llevan a una variación de ϕ con respecto a $N+1$ más lenta de la que corresponde a las otras teorías.
- b) Dicha variación puede no ser siempre en el mismo sentido, si los valores propios proceden de una ecuación matricial resuelta de manera exacta. En general, y observando atentamente los resultados numéricos, se aprecia una disminución de ϕ al aumentar $N+1$, hasta llegar a un valor mínimo, que depende de h^* , a partir del cual ϕ aumenta al hacerlo $N+1$.

Este comportamiento es aplicable a todos los esquemas, pero el efecto es mayor cuando los promedios de las distancias intramoleculares que emplea el modelo no son los correspondientes a una función de distribución gaussiana. Así, en el caso de los resultados de Thurston-Morrison puede verse que dicho efecto sólo se deja sentir para valores de $N+1$ muy pequeños, mientras que en nuestras modificaciones, el mínimo se alcanza a valores de $N+1$ bastante mayores.

La influencia de h^* es decisiva, pudiéndose señalar, observando los valores numéricos de ϕ frente a $N+1$ para cada teoría que, para h^* muy pequeños, el mínimo no existe o corresponde a un número de eslabones bajo, por lo que ϕ varía en el mismo sentido que $N+1$, prácticamente para cualquier zona del número de eslabones.

En las teorías en las que se aproxima la resolución de la ecuación matricial a una del tipo íntegro-diferencial, no existen estos mínimos para ningún h^* , y ϕ aumenta o disminuye, dependiendo de h^* , hasta alcanzar el límite asintótico.

c) Los ϕ obtenidos introduciendo promedios no gaussianos resultan ser siempre más pequeños que los correspondientes a cadenas estadísticas, para los mismos valores de $N+1$ y h^* . De todos los esquemas propuestos, el de Perico-Rossi es el que presenta valores menores de ϕ . Las razones de este comportamiento se explicarán en el apartado próximo. De los propuestos por nosotros, los valores que se obtienen a partir de las modificaciones de \bar{A} son a su vez menores que los logrados con \bar{A} no modificada (sin osciladores adicionales).

Por tanto, se puede concluir que, en general, la resolución exacta de la ecuación matricial y la introducción de promedios realistas provocan grandes cambios en los resultados para ϕ y para $\lambda(n)$ predichos por teorías hidrodinámicas.

4.5.- Modificación de la teoría de Kirkwood-Riseman.

En el apartado anterior se ha comprobado que la aplicación de la teoría de Kirkwood-Riseman llevada a cabo por Perico-Rossi proporciona unos resultados para ϕ bastante diferentes a los del resto de las teorías consideradas. Un análisis del proceso seguido por dichos autores, muestra una discordancia fundamental con respecto al método seguido por nosotros en la definición del parámetro de interacción hidrodinámica reducido. En efecto, a pesar de que los promedios que introducen corresponden a una cadena realista no gaussiana, mantienen la misma definición de $\tilde{\lambda}$ que se utiliza cuando los promedios corresponden a una cadena estadística. Nosotros, por el contrario, definimos h^* en función de α , que depende del valor realista de $\langle r^2 \rangle$ que tenga la cadena. Usando un criterio semejante, $\tilde{\lambda}$ debería redefinirse según la expresión

$$\tilde{\lambda} = f / 6\pi\eta_0 b\alpha \quad , \quad (4.12)$$

lo que debe afectar de manera considerable a los resultados finales de Perico-Rossi. Con objeto de aplicar la teoría - de Kirkwood-Riseman al modelo de cadena realista propuesto por nosotros para el polimetileno, construimos las matrices \bar{G} y \bar{P} (definidas por Perico-Rossi), de acuerdo a las ecuaciones (4.8), (4.9) y (4.11), y con los promedios $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ y $\langle R_{ij}^2 \rangle$, hallados en el capítulo III por métodos de simulación, usando los parámetros de la cadena expuestos en (3.13). A partir de ello, y teniendo en cuenta la expresión (4.12), que redefine $\tilde{\lambda}$, la (4.7) debe modificarse, resultando

$$\bar{\phi} = \frac{1}{6} b^2 (\bar{I} + \alpha \tilde{\lambda} \bar{P})^{-1} \bar{G} \quad , \quad (4.13)$$

y, transformándose a su vez la (1.15), en

$$\langle \eta \rangle = (6N_A \pi b \tilde{\lambda} \alpha / M) \sum_{k=1}^{N+1} \tilde{\phi}_{kk} \quad . \quad (4.14)$$

A partir de este esquema, hemos calculado $\langle \eta \rangle$ y ϕ , aplicando la ecuación (1.85), para distintos valores de h^* (proporcional a $\tilde{\lambda}$), y de $N+1$. Los resultados se resumen en las tablas (4.47) a (4.50). Las figuras (4.12) y (4.13) contienen las gráficas correspondientes para $\langle \eta \rangle$ y ϕ . Es de señalar, que, para $N+1=10, 23$ y 41 , los $\langle R_{ij}^2 \rangle$ correspondientes no fueron evaluados en el capítulo anterior, por lo que, para llegar a ellos, ha sido necesario aplicar métodos de interpolación semejantes a los descritos en el apartado (3.4) de dicho capítulo.

Puede observarse que el comportamiento de ϕ frente a $N+1$ es ahora mucho más coherente con el predicho por el resto de las teorías, a pesar de que, para un determinado valor de $N+1$ y h^* se siguen obteniendo con este esquema los valores de ϕ menores.

Sorprenden, en principio, los resultados para $h^*=0, 30$, pero, sin duda, son debidos a que este h^* entra

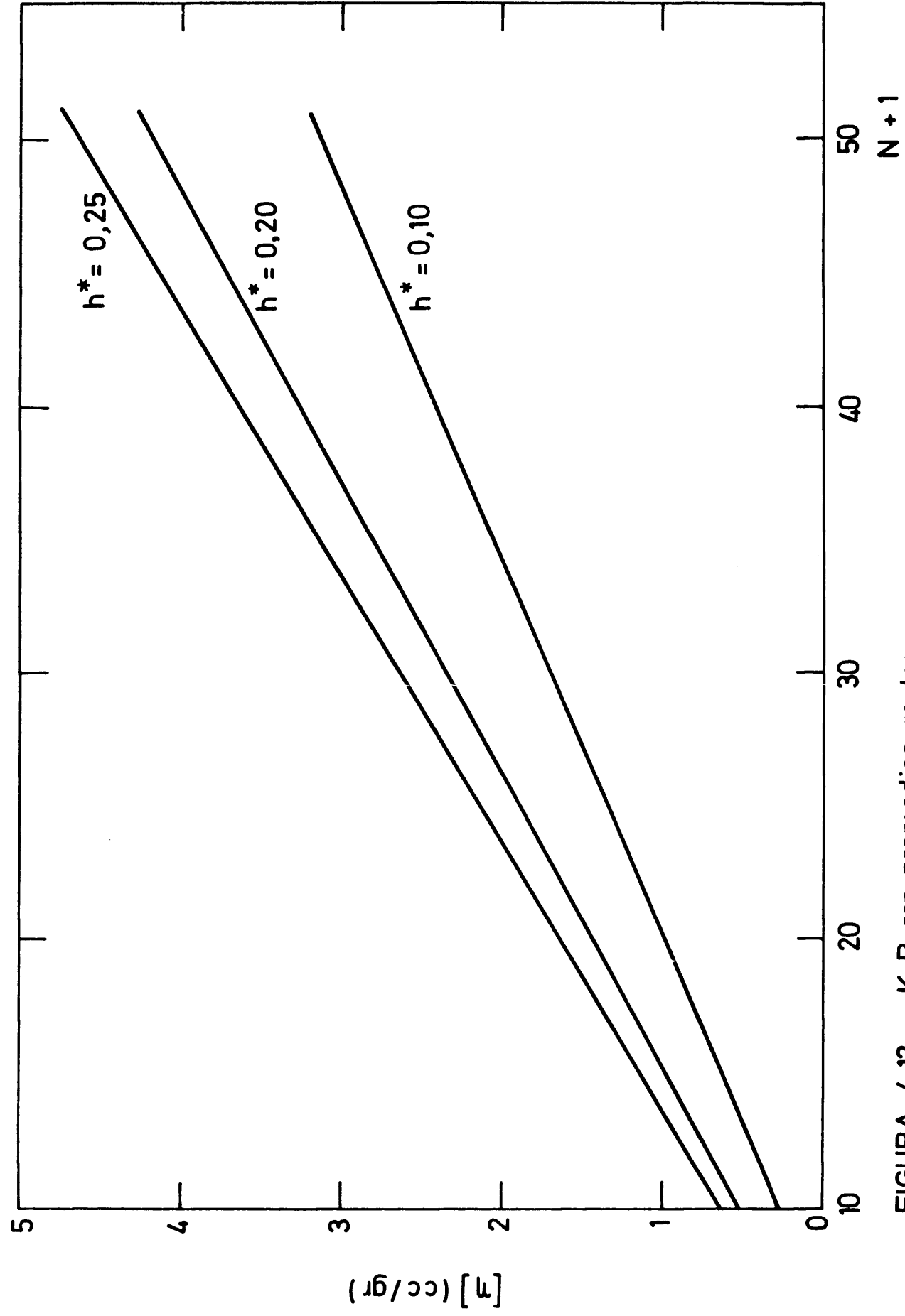


FIGURA 4.12. — K.R. con promedios reales

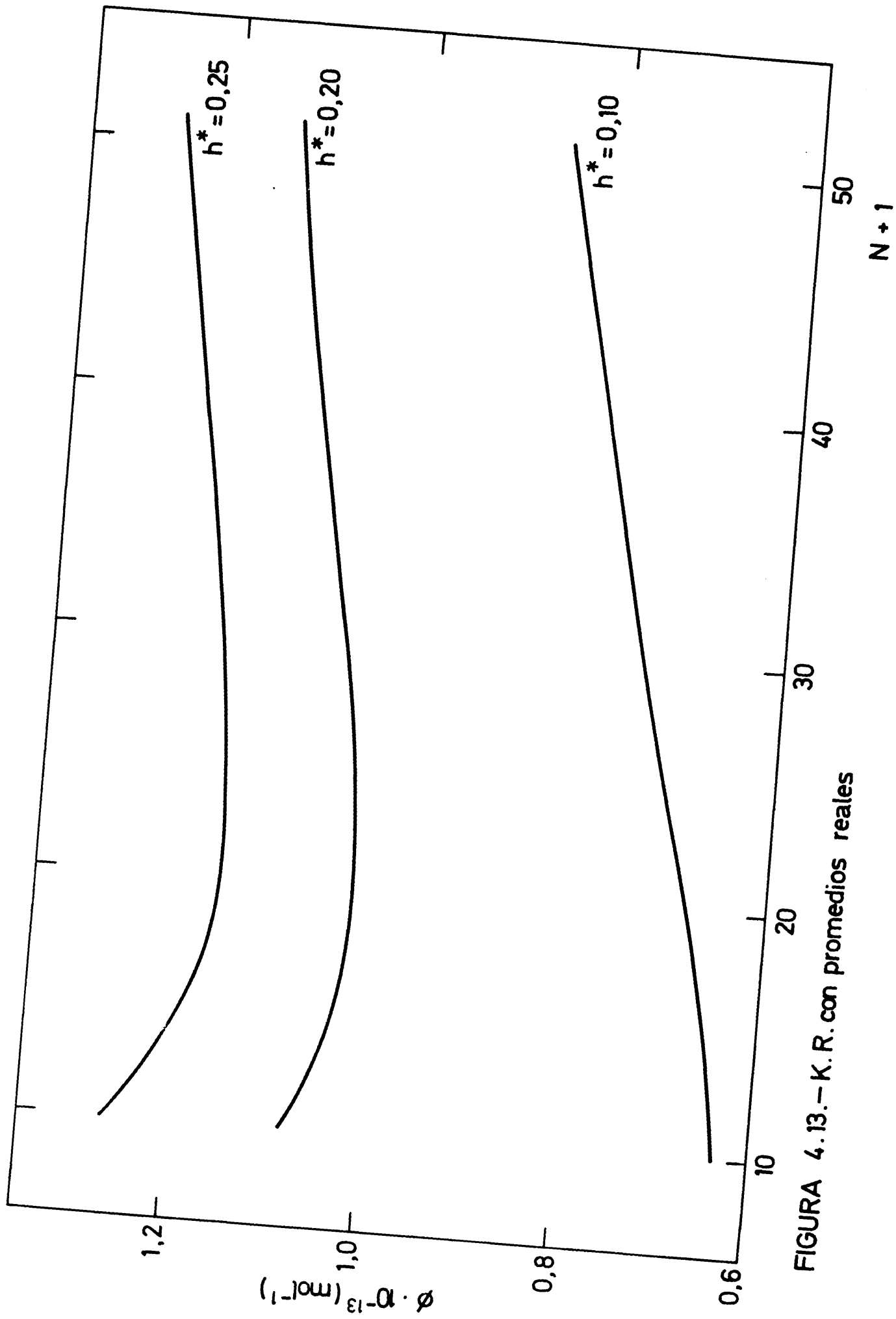


FIGURA 4.13.—K.R. con promedios reales

ya en la zona de discontinuidades para $\sum_{k=1}^{N+1} \tilde{\phi}_{kk}$. Estas discontinuidades son inherentes a la teoría de Kirkwood-Riseman y ya fueron descritas por Perico-Rossi, quienes las encontraron en el caso de cadenas con número de eslabones mayor que 40 y con rotación impedida producida por una diferencia energética entre la posición t y las g y g' de 0,8 Kcal./mol., a 25°C, para un valor de $\tilde{\lambda}$ aproximadamente igual a 0,7. A partir del valor de $\langle r^2 \rangle$ correspondiente a $N+1=41$, que figura en la tabla (3.19), ($\langle r^2 \rangle = 651 \text{Å}^2$) se llega a

$$\alpha = 2,34 \quad . \quad (4.15)$$

Como, en el contexto seguido por nosotros, el valor 0,7 es aplicable a $\tilde{\lambda}\alpha$ conjuntamente, este valor equivale a un parámetro

$$h^* = (3/\pi)^{1/2} (0,7/2,34) = 0,31 \quad . \quad (4.16)$$

Por tanto la zona de discontinuidades se desplaza en virtud de la redefinición de $\tilde{\lambda}$, por lo que no es extraño encontrar una de ellas para $h^*=0,30$.

CAPITULO V

CALCULO DE PROPIEDADES Y COMPARACION CON RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el capítulo anterior se ha descrito la obtención de valores propios a partir de nuestro formalismo, el cual está basado en la teoría de Rouse-Zimm, según el esquema que expusimos en el Capítulo II. También hemos descrito en el capítulo anterior el cálculo de (η) y ϕ , con el fin de comparar nuestros resultados con los que provienen de otras teorías. Estas magnitudes son fácilmente determinables y sirven para caracterizar convenientemente la dinámica molecular de polímeros en disolución.

En el presente capítulo se comparan los valores de (η) , hallados antes, con datos experimentales. Además, se tabulan resultados para otras propiedades, como las componentes real e imaginaria del módulo intrínseco complejo $[G']$ y $[G'']$ y el coeficiente de difusión D_t . Este último no es función de los valores propios, sino que depende directamente de los promedios intramoleculares de la cadena, y por tanto la única modificación teórica que se considera en su cálculo es la introducción de los promedios realistas expuestos en el capítulo III.

5.1.- Comparación con resultados experimentales de (η)

Como ya se ha dicho en el capítulo anterior, hemos obtenido tres series distintas de valores de (η) en función de h^* y de $N+1$, mediante tres diferentes modelos teóricos. Estos valores de (η) los hemos obtenido para cadenas de polimetileno con efecto completo de volumen excluido, a 25°C y con $N+1 \leq 51$.

Para dicha sustancia y en las condiciones citadas hemos encontrado en la bibliografía datos experimentales

de diversos autores. Así, Rossi y Perico (60) dan en forma gráfica resultados obtenidos en su laboratorio (61), a 70°C y usando xileno y n-heptano. Sin embargo, debido a que el intervalo de variación de $N+1$ es en dicha gráfica mucho más amplio que el utilizado por nosotros, no es posible extraer de ella los puntos que interesan con suficiente garantía de precisión. Los datos de $\langle \eta \rangle$ que van a servir como comparación son los aportados por Rempp (62), Jain-Dewan-Tewari (63), Katime (64) y Figueruelo (65), que se resumen en las tablas (5.1) a (5.4).

En la figura (5.1) se muestran los valores de ϕ predichos con nuestros tres modelos, eligiendo para cada uno de ellos el parámetro h^* adecuado para el mejor ajuste a los puntos experimentales representados. Estos puntos se han obtenido a partir de datos de las tablas (5.1) a (5.4) y corresponden, o bien a valores medidos directamente, o bien a valores interpolados para la temperatura de 25°C a partir de los medidos, y se resumen en la tabla (5.5). Para su cálculo se ha empleado la ecuación (1.85), introduciendo los $\langle r^2 \rangle$ correspondientes, hallados por simulación, y que se muestran en la tabla (3.19).

Puede verse que sólo es posible un buen ajuste - en la zona de $N+1$ altos, mientras que, para números de - eslabones bajos, los ϕ experimentales son sensiblemente menores que los teóricos. En cualquier caso, el modelo - que parece que describe mejor la conducta real es aquél en el que no se ha procedido a modificar \bar{A} .

Si se tienen en cuenta los valores teóricos, comparables a los experimentales, obtenidos con teorías que consideran un modelo de cadena estadística, el ajuste en la zona de $N+1$ bajos es mejor que en el caso anterior, - pero al aumentar el número de eslabones, los valores experimentales varían de manera más lenta a como lo hacen los teóricos, como puede verse en la figura (5.2).

N+1	t(°C)	(η) (c.c./gr.) benceno	(η) (c.c./gr.) Cl ₄ C
5	25	-2.03	----
7	25	-1.61	-1.53
11	25	-0.13	----
12	25	0.12	----
12	20	----	0.33
13	20	0.29	0.49
14	20	0.56	0.79
14	30	0.59	0.80
15	20	0.66	0.95
15	30	0.70	----
16	20	0.83	1.26
17	20	0.98	1.31
18	20	1.12	1.52
18	30	1.16	----
19	20	1.28	1.63
20	20	1.40	1.84
21	20	1.57	1.97
22	20	1.69	2.08
23	20	1.82	2.27
24	20	1.98	2.34
25	20	2.08	2.55
26	20	2.24	2.66
27	20	2.34	2.79
27	30	2.40	----
28	20	2.48	2.90

TABLA (5.1)

$(\eta)_{\text{exp.}}$ para polimetileno. Referencia (64).

N+1	(η) (c.c./gr.)
12	0.06
14	0.57
16	0.82
20	1.44
TABLA (5.2) (η) exper. para polimetileno en benceno. Referencia (63).	

N+1	(η) (c.c./gr.)
13	0.29
15	0.66
17	0.98
18	1.13
19	1.27
22	1.70
24	1.97
26	2.23
28	2.47
TABLA (5.3) (η) exper. para polimetileno en benceno. Referencia (62).	

N+1	(η) (c.c./gr.)
16	0.86
22	1.68
30	2.46
TABLA (5.4) (η) exper. para polimetileno en benceno. Referencia (65).	

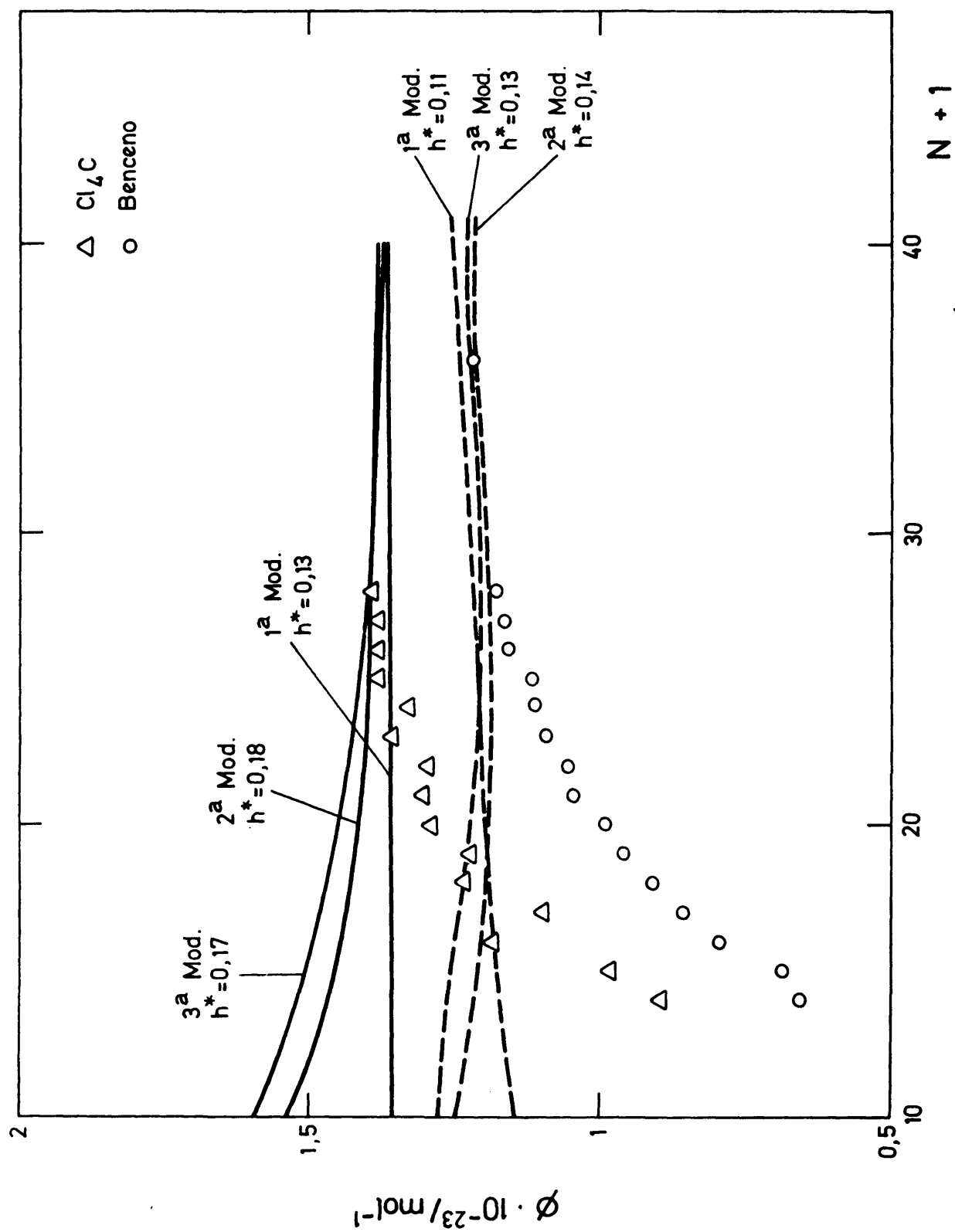


FIGURA 5.1.- ϕ experimentales comparadas con ϕ teóricas

N+1	$\phi \cdot 10^{-23}$ benceno	$\phi_{Cl_4C} \cdot 10^{-23}$
14	0.658	0.896
15	0.686	0.982
16	0.795	1.198
17	0.853	1.146
18	0.912	1.232
19	0.960	1.227
20	0.996	1.296
21	1.043	1.366
22	1.056	1.292
23	1.093	1.359
24	1.112	1.330
25	1.129	1.381
26	1.161	1.383
27	1.169	1.393
28	1.186	1.390

TABLA (5.5)

ϕ obtenido desde $(\eta)_{\text{exper.}}$ a 25°C por interpolación

N+1	$\phi \cdot 10^{-23}$
15	2.13
16	2.11
17	2.67
18	2.93
19	2.91
20	1.98
21	1.97
22	1.93
23	1.92
24	1.91
25	1.88
26	1.88
27	1.86
28	1.86

TABLA (5.6)

ϕ obtenido desde $(\eta)_{\text{real}}$ para $(\eta)_{\text{exper.}}$ correspondiente al benceno.

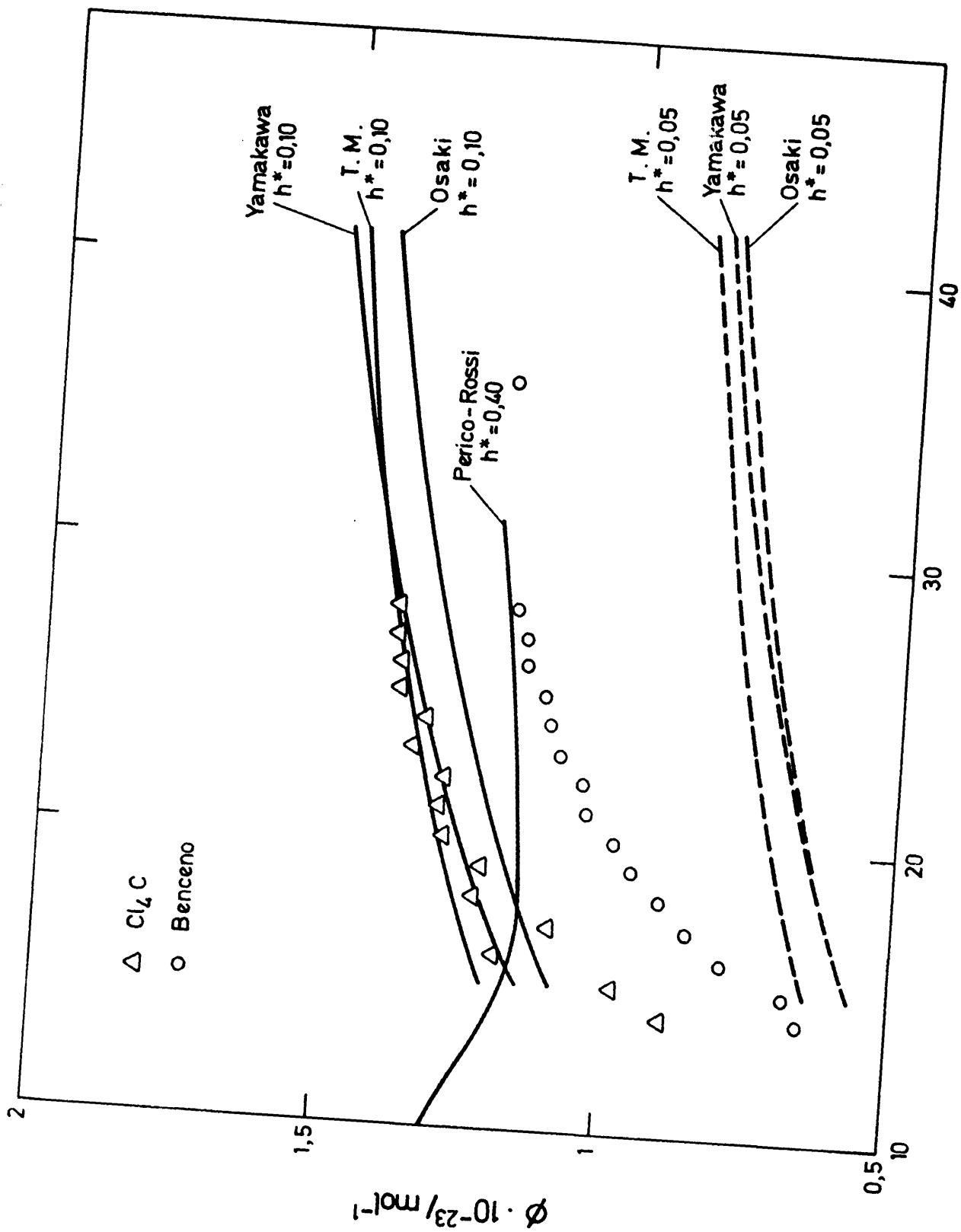


FIGURA 5.2.- ϕ experimentales comparadas con ϕ teóricas

En la misma figura se encuentran también representados los valores teóricos obtenidos con la teoría de Perico-Rossi. Puede apreciarse que dicha teoría ajusta a los datos experimentales de manera parecida como lo hacen las nuestras, aunque con un h^* sensiblemente más alto.

La rápida variación de (η) y ϕ con $N+1$ para cadenas de peso molecular muy bajo puede explicarse en función del efecto del disolvente sobre la cadena. En efecto, cuando el tamaño molecular del disolvente es comparable al del soluto, deja de tener sentido la aproximación de medio continuo que se atribuye a aquél en todas las teorías hidrodinámicas estudiadas hasta aquí. Por tanto, en estos casos el comportamiento de la disolución obedecerá a otras leyes. Un ejemplo claro de esto lo tenemos en la existencia experimental de números límite de viscosidad negativos, para valores de $N+1$ pequeños, del que ninguna de dichas teorías puede dar cuenta.

Con el fin de describir de manera semiempírica este efecto, hemos construido dos métodos simplistas de corrección de datos experimentales, que pueden considerarse como primeras aproximaciones a la interacción real entre disolvente y soluto. Ambos suponen que la importancia del tamaño molecular discreto del disolvente se puede representar mediante un término corrector que se añade al número límite de viscosidad, de la manera siguiente

$$(\eta)_{\text{real}} = (\eta)_{\text{exper.}} + a_{\text{disolv.}} \quad (5.1)$$

dónde $(\eta)_{\text{real}}$ es el número límite de viscosidad corregido, es decir el correspondiente a un disolvente que se comportase como continuo, $(\eta)_{\text{exper.}}$ el valor medido y $a_{\text{disolv.}}$ es el término corrector, dependiente únicamente del disolvente.

A partir de los datos experimentales se determina que

$$a_{\text{benceno}} - a_{\text{Cl}_4\text{C}} = 0,41 \text{ (c.c./gr.)} \quad , \quad (5.2)$$

ya que las curvas correspondientes a estos dos disolventes, se comportan en una parte considerable del intervalo de $N+1$ guardando una separación constante, correspondiente a una diferencia para los $\{\eta\}$ respectivos de 0,41 (c.c./gr.) (figura 5.3) y suponemos que esta separación se debe exclusivamente al efecto que estamos describiendo, despreciando otras posibles contribuciones.

El problema consiste ahora en determinar cada una de las dos constantes, $a_{\text{disolv.}}$, por separado. Los dos métodos de corrección que proponemos se diferencian en la forma de llevar a cabo esta determinación. En el primer método suponemos que el valor de la constante para cada disolvente coincide con el extrapolado a $N+1=0$ a partir de la recta que describe el comportamiento lineal de $\{\eta\}$ frente a $N+1$ en la zona de pesos moleculares en la que se observa este comportamiento lineal ($N+1$ no muy bajos).

De los datos experimentales se obtiene que

$$a_{\text{Cl}_4\text{C}} = 1 \text{ (c.c./gr.)}; \quad a_{\text{benceno}} = 1,41 \text{ (c.c./gr.)}. \quad (5.3)$$

En el segundo método se supone que las constantes $a_{\text{disolv.}}$ son proporcionales al tamaño del disolvente, expresado dimensionalmente de manera semejante a $\{\eta\}$, según la relación

$$a_{\text{disolv.}} = Kte. (S^3/M) \quad , \quad (5.4)$$

Siendo M el peso molecular del disolvente y S el radio de giro de sus moléculas. Los dos disolventes aquí considerados, benceno y tetracloruro de carbono, son de estructura molecular rígida por lo que en ambos casos hacemos -

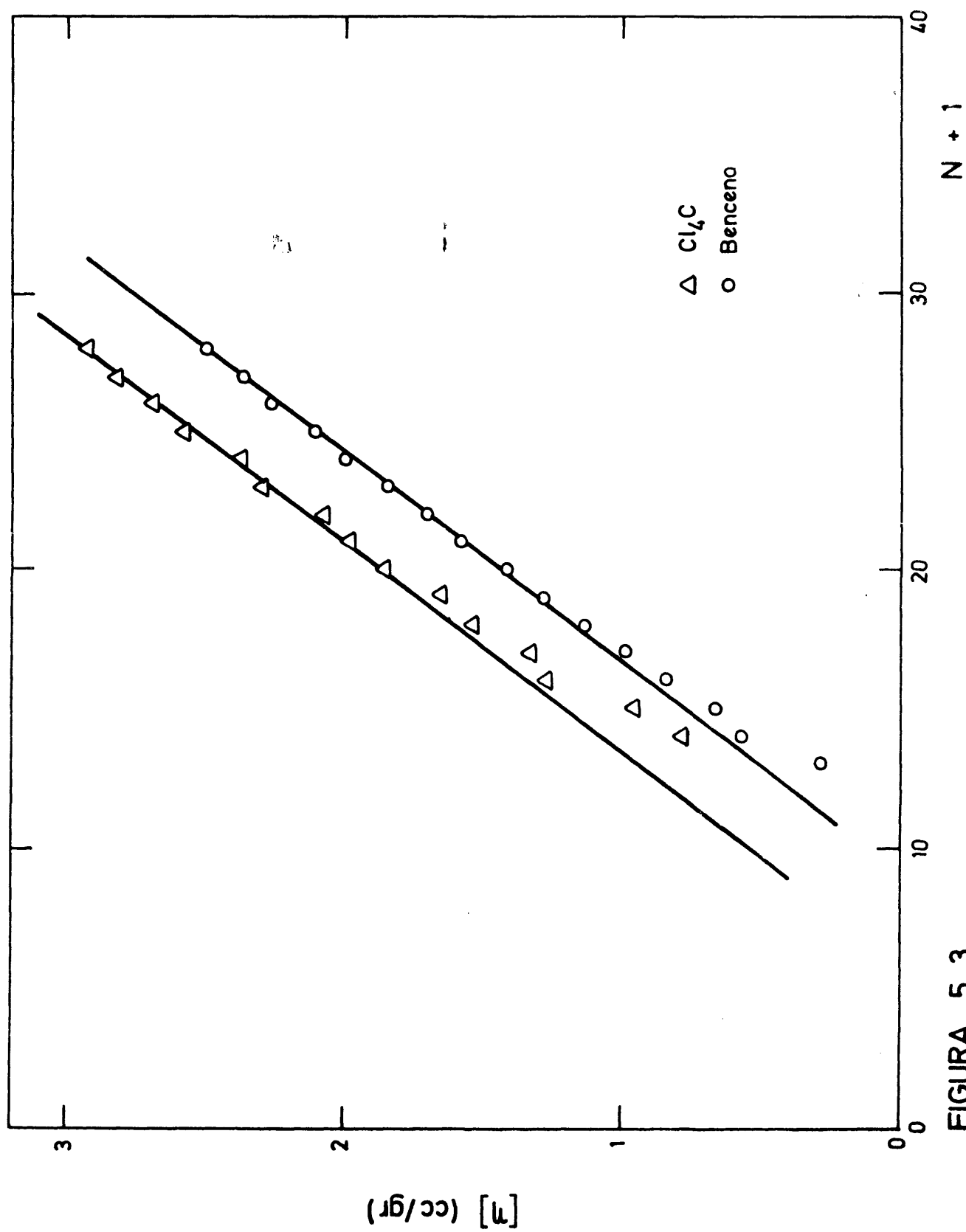


FIGURA 5.3

coincidir S con la distancia entre el centro de la molécula y el punto más lejano que esté comprendido dentro de la esfera definida por el radio de Van der Waals correspondiente a uno de los átomos extremos. Así, para el benceno

$$S_{\text{benceno}} = \frac{\sqrt{3}}{2} d_{\text{C-C}} + R_{\text{-CH}} = \frac{\sqrt{3}}{2} 1,39 + 2,00 = 3,20 \text{ \AA} \quad , \quad (5.5)$$

dónde $d_{\text{C-C}}$ es la longitud del enlace entre dos carbonos contiguos en el anillo aromático y $R_{\text{-CH}}$ el radio de Van der Waals del grupo -CH.

Para el Cl_4C

$$S_{\text{Cl}_4\text{C}} = d_{\text{C-Cl}} + R_{\text{-Cl}} = 1,77 + 1,80 = 3,57 \text{ \AA} \quad , \quad (5.6)$$

$d_{\text{C-Cl}}$ es la longitud del enlace C-Cl y $R_{\text{-Cl}}$ es el radio de Van der Waals para un átomo de cloro.

Entonces

$$\frac{S_{\text{benceno}}^3}{M_{\text{benceno}}} - \frac{S_{\text{Cl}_4\text{C}}^3}{M_{\text{Cl}_4\text{C}}} = 0,126 \cdot 10^{-8} \text{ (c.c./mol/gr.)} \quad .(5.7)$$

Utilizando (5.2), (5.4) y (5.7), se obtiene que

$$\text{Kte.} = 0,41 / 0,126 \cdot 10^{-8} = 3,25 \cdot 10^8 \text{ (mol}^{-1}\text{)} \quad , \quad (5.8)$$

y particularizando (5.4) para cada disolvente, se llega a que

$$a_{\text{benceno}} = 1,37 \text{ (c.c./gr.)} \quad ; \quad a_{\text{Cl}_4\text{C}} = 0,96 \text{ (c.c./gr.)} \quad , \quad (5.9)$$

resultado semejante al expresado en (5.3), ya que los radios de Van der Waals empleados, presentan un margen de error no inferior al 5%.

En la figura (5.4) se muestran los ϕ correspondientes a $\{n\}_{\text{real}}$ frente a $N+1$, según los valores para $a_{\text{disolv.}}$ mostrados en la expresión (5.3), a partir de los

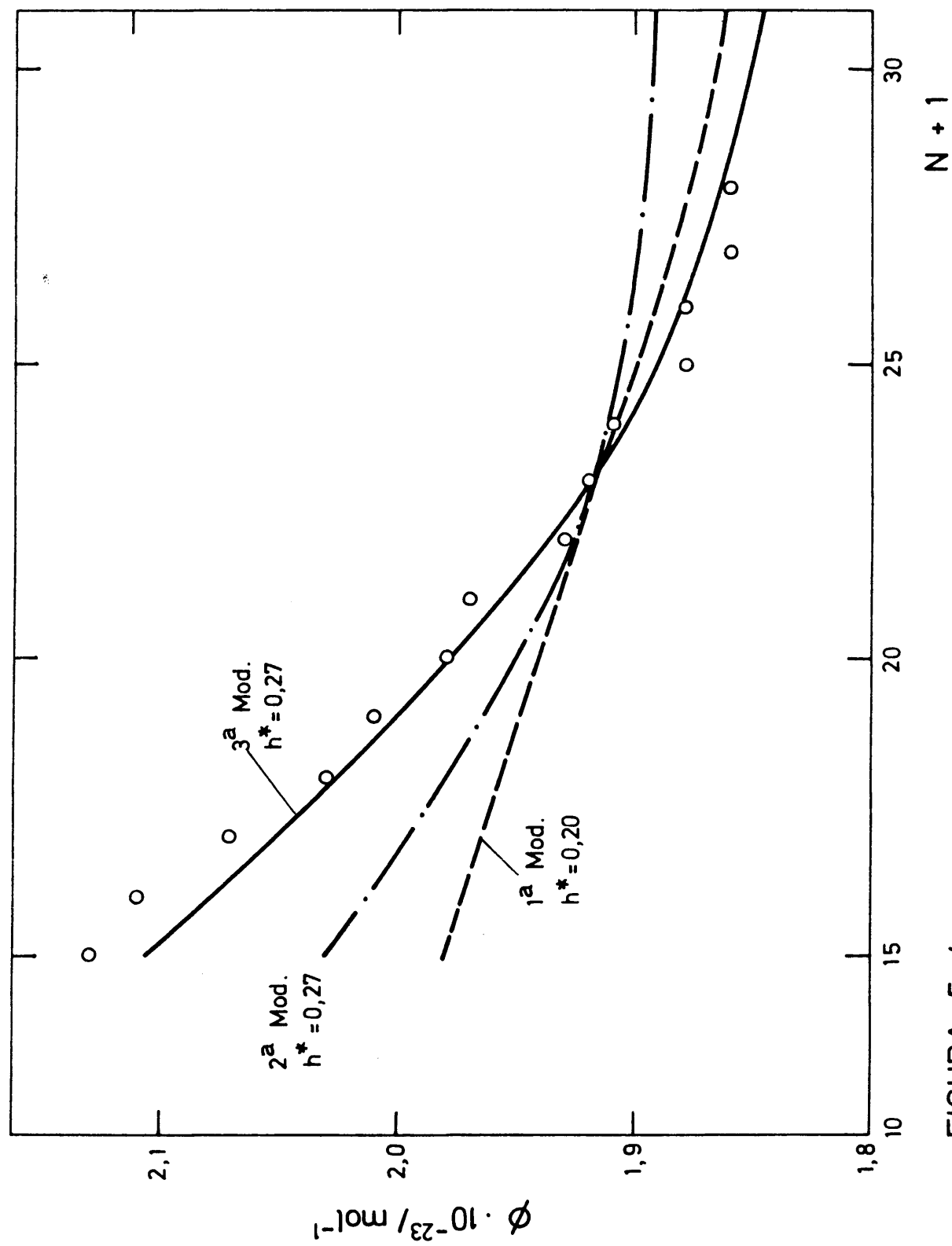


FIGURA 5.4

$(\eta)_{\text{exper.}}$ del benceno, que siguen una conducta más regular, y las curvas teóricas de valores para nuestros tres esquemas que mejor se ajustan a ellos. Dichos ϕ obtenidos desde valores experimentales se recogen en la tabla (5.6).

En la figura (5.5) se representan los mismos puntos corregidos y las curvas correspondientes a valores de ϕ predichos por otras teorías, que consideran un modelo de cadena estadística, que mejor se ajustan a ellos. Es - de señalar que, para los puntos corregidos representados, el valor de h^* con el que se obtendrían resultados teóri-cos de Perico-Rossi ajustables a ellos, sería muy superior a 0,40, valor máximo de h^* aquí considerado.

Como puede verse, los valores teóricos que mejor se ajustan a los valores de ϕ obtenidos desde $(\eta)_{\text{real}}$, son los correspondientes a nuestros esquemas, especial-mente los que incluyen la matriz modificada $(\bar{A})_{\text{mod.}}$

Como resumen, se pueden sacar las siguientes conclusiones

- 1) Los datos experimentales son muy difíciles de ajustar a $N+1$ pequeños por cualquier teoría, debido a la presencia de un disolvente de tamaño semejante al propio soluto.
- 2) Los intentos de corregir estos datos de manera que só-lo muestren la aportación del soluto a la propiedad, dan comportamientos de ϕ frente a $N+1$ cuya variación queda mejor descrita por los resultados de nuestra teoría que por los resultados de las otras teorías anteriores.

5.2.- Cálculo teórico del módulo intrínseco complejo.

Una propiedad hidrodinámica estrechamente relacio-nada con los valores propios resultantes de la ecuación - de difusión es el módulo intrínseco complejo. Está defini-do a través de las ecuaciones (1.53) a (1.56) y puede cal

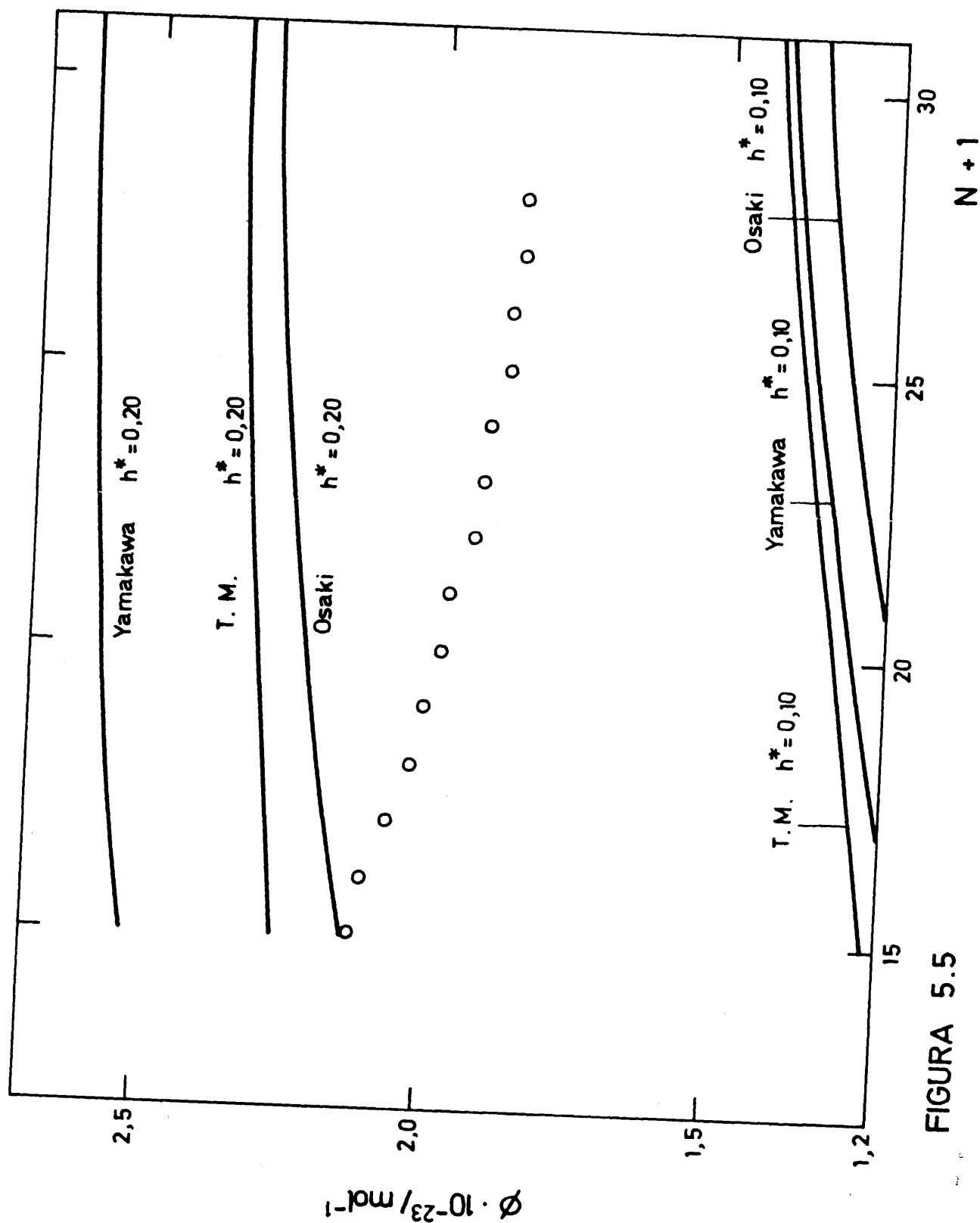


FIGURA 5.5

cularse a partir de las expresiones (1.57) a (1.59).

Mediante los valores propios correspondientes a la resolución exacta de la ecuación matricial de difusión (según los tres esquemas propuestos por nosotros), hemos tabulado $[G_R']$ y $[G_R'']$ frente a la frecuencia reducida ω_R para oligómeros de $N+1=51$ y valores de h^* de 0,1 y 0,2. La frecuencia reducida depende del tiempo de relajación mayor de la cadena. Los resultados se muestran en las tablas (5.7) a (5.12) y se visualizan en las figuras (5.8) a (5.13). En las figuras (5.6) y (5.7) se representan igualmente los valores que hemos obtenido resolviendo la ecuación de difusión para cadenas estadísticas de ese mismo número de eslabones, es decir, obtenidos utilizando los valores propios de las tablas (4.2) y (4.3), hallados por el procedimiento de Thurston-Morrison. Estos $[G_R']$ y $[G_R'']$ coinciden con los calculados por Lodge-Wu (35) aplicando el mismo procedimiento.

5.3.- Cálculo del coeficiente de difusión.

El coeficiente de difusión (D_t) es una propiedad de transporte que describe la translación de un soluto en el seno de su disolvente. Kirkwood (3y4) propuso, para el cálculo de coeficientes de difusión de polímeros en disolución, la expresión

$$KT/D_t = Nf \left[1 + (f/6\pi\eta_0 N) \sum_{i \neq j}^{N+1} \sum_{N+1}^{N+1} \langle R_{ij}^{-1} \rangle \right]^{-1}, \quad (5.10)$$

que, aplicando la ecuación (2.5) que relaciona f/η_0 con h^*a , para transformarla a la notación usada en las otras propiedades, queda en la forma

$$KT/D_t \eta_0 = (12\pi^3)^{1/2} N h^* a b \left\{ 1 + \left[(\pi/3)^{1/2} h^* a b / N \right] \sum_{i \neq j}^{N+1} \sum_{N+1}^{N+1} \langle R_{ij}^{-1} \rangle \right\}. \quad (5.11)$$

Se puede observar que en esta ecuación no se incluyen los valores propios de la ecuación de difusión. Sin embargo, los resultados que se obtienen para D_t pue

ω_R	(G'_R)	(G''_R)	ω_R	(G'_R)	(G''_R)
1.00E-01	1.11E-02	1.96E-01	1.00E-01	1.13E-02	2.34E-01
1.58E-01	2.74E-02	3.09E-01	1.58E-01	2.80E-02	3.69E-01
2.51E-01	6.68E-02	4.81E-01	2.51E-01	6.80E-02	5.76E-01
3.98E-01	1.55E-01	7.30E-01	3.98E-01	1.53E-01	8.82E-01
6.31E-01	3.31E-01	1.06E+00	6.31E-01	3.38E-01	1.30E+00
1.00E+00	6.11E-01	1.45E+00	1.00E+00	6.30E-01	1.83E+00
1.58E+00	9.75E-01	1.90E+00	1.58E+00	1.02E+00	2.50E+00
2.51E+00	1.42E+00	2.50E+00	2.51E+00	1.52E+00	3.42E+00
3.98E+00	2.01E+00	3.29E+00	3.98E+00	2.22E+00	4.71E+00
6.31E+00	2.80E+00	4.34E+00	6.31E+00	3.24E+00	6.50E+00
1.00E+01	3.88E+00	5.70E+00	1.00E+01	4.81E+00	8.95E+00
1.58E+01	5.37E+00	7.45E+00	1.58E+01	7.29E+00	1.22E+01
2.51E+01	7.45E+00	9.64E+00	2.51E+01	1.13E+01	1.60E+01
3.98E+01	1.04E+01	1.23E+01	3.98E+01	1.76E+01	1.99E+01
6.31E+01	1.45E+01	1.52E+01	6.31E+01	2.64E+01	2.19E+01
1.00E+02	2.02E+01	1.79E+01	1.00E+02	3.56E+01	2.04E+01
1.58E+02	2.74E+01	1.94E+01	1.58E+02	4.27E+01	1.62E+01
2.51E+02	3.53E+01	1.86E+01	2.51E+02	4.67E+01	1.14E+01
3.98E+02	4.19E+01	1.54E+01	3.98E+02	4.86E+01	7.56E+00
6.31E+02	4.62E+01	1.13E+01	6.31E+02	4.94E+01	4.37E+00
TABLA (5.7) $h^*=0,10$; 1ª Modificación			TABLA (5.8) $h^*=0,20$; 1ª Modificación.		

ω_R	(G_R')	(G_R'')	ω_R	(G_R')	(G_R''')
1.00E-01	1.10E-02	1.78E-01	1.00E-01	1.11E-02	1.95E-01
1.58E-01	2.72E-02	2.79E-01	1.58E-01	2.76E-02	3.07E-01
2.51E-01	6.63E-02	4.34E-01	2.51E-01	6.71E-02	4.78E-01
3.98E-01	1.54E-01	6.56E-01	3.98E-01	1.56E-01	7.26E-01
6.31E-01	3.28E-01	9.42E-01	6.31E-01	3.32E-01	1.05E+00
1.00E+00	6.04E-01	1.26E+00	1.00E+00	6.16E-01	1.44E+00
1.58E+00	9.57E-01	1.61E+00	1.58E+00	9.84E-01	1.88E+00
2.51E+00	1.38E+00	2.04E+00	2.51E+00	1.44E+00	2.46E+00
3.98E+00	1.92E+00	2.59E+00	3.98E+00	2.03E+00	3.22E+00
6.31E+00	2.62E+00	3.26E+00	6.31E+00	2.83E+00	4.20E+00
1.00E+01	3.53E+00	4.08E+00	1.00E+01	3.90E+00	5.45E+00
1.58E+01	4.67E+00	5.06E+00	1.58E+01	5.34E+00	7.04E+00
2.51E+01	6.12E+00	6.22E+00	2.51E+01	7.28E+00	9.02E+00
3.98E+01	7.92E+00	7.56E+00	3.98E+01	9.92E+00	1.14E+01
6.31E+01	1.01E+01	9.12E+00	6.31E+01	1.36E+01	1.42E+01
1.00E+02	1.29E+01	1.09E+01	1.00E+02	1.87E+01	1.71E+01
1.58E+02	1.64E+01	1.28E+01	1.58E+02	2.55E+01	1.91E+01
2.51E+02	2.07E+01	1.48E+01	2.51E+02	3.35E+01	1.91E+01
3.98E+02	2.62E+01	1.64E+01	3.98E+02	4.07E+01	1.63E+01
6.31E+02	3.26E+01	1.69E+01	6.31E+02	4.55E+01	1.22E+01
TABLA (5.9) $h^*=0,10$; 2ª Modificación			TABLA (5.10) $h^*=0,20$; 2ª Modificación		

ω_R	(G'_R)	(G''_R)	ω_R	(G'_R)	(G''_R)
1.00E-01	1.09E-02	1.65E-01	1.00E-01	1.10E-02	1.76E-01
1.58E-01	2.70E-02	2.60E-01	1.58E-01	2.72E-02	2.77E-01
2.51E-01	6.56E-02	4.03E-01	2.51E-01	6.62E-02	4.30E-01
3.98E-01	1.52E-01	6.07E-01	3.98E-01	1.54E-01	6.50E-01
6.31E-01	3.23E-01	8.65E-01	6.31E-01	3.27E-01	9.33E-01
1.00E+00	5.93E-01	1.14E+00	1.00E+00	6.02E-01	1.25E+00
1.58E+00	9.33E-01	1.43E+00	1.58E+00	9.53E-01	1.59E+00
2.51E+00	1.33E+00	1.76E+00	2.51E+00	1.37E+00	2.01E+00
3.98E+00	1.82E+00	2.17E+00	3.98E+00	1.90E+00	2.54E+00
6.31E+00	2.44E+00	2.65E+00	6.31E+00	2.57E+00	3.19E+00
1.00E+01	3.19E+00	3.22E+00	1.00E+01	3.42E+00	4.00E+00
1.58E+01	4.11E+00	3.87E+00	1.58E+01	4.48E+00	5.01E+00
2.51E+01	5.21E+00	4.64E+00	2.51E+01	5.81E+00	6.26E+00
3.98E+01	6.52E+00	5.54E+00	3.98E+01	7.49E+00	7.83E+00
6.31E+01	8.09E+00	6.62E+00	6.31E+01	9.66E+00	9.81E+00
1.00E+02	9.97E+00	7.91E+00	1.00E+02	1.26E+01	1.22E+01
1.58E+02	1.22E+01	9.47E+00	1.58E+02	1.66E+01	1.50E+01
2.51E+02	1.51E+01	1.13E+01	2.51E+02	2.23E+01	1.77E+01
3.98E+02	1.87E+01	1.33E+01	3.98E+02	2.96E+01	1.90E+01
6.31E+02	2.34E+01	1.53E+01	6.31E+02	3.73E+01	1.77E+01
TABLA (5.11) $h^*=0,10; 3^a$ Modificación			TABLA (5.12) $h^*=0,20; 3^a$ Modificación		

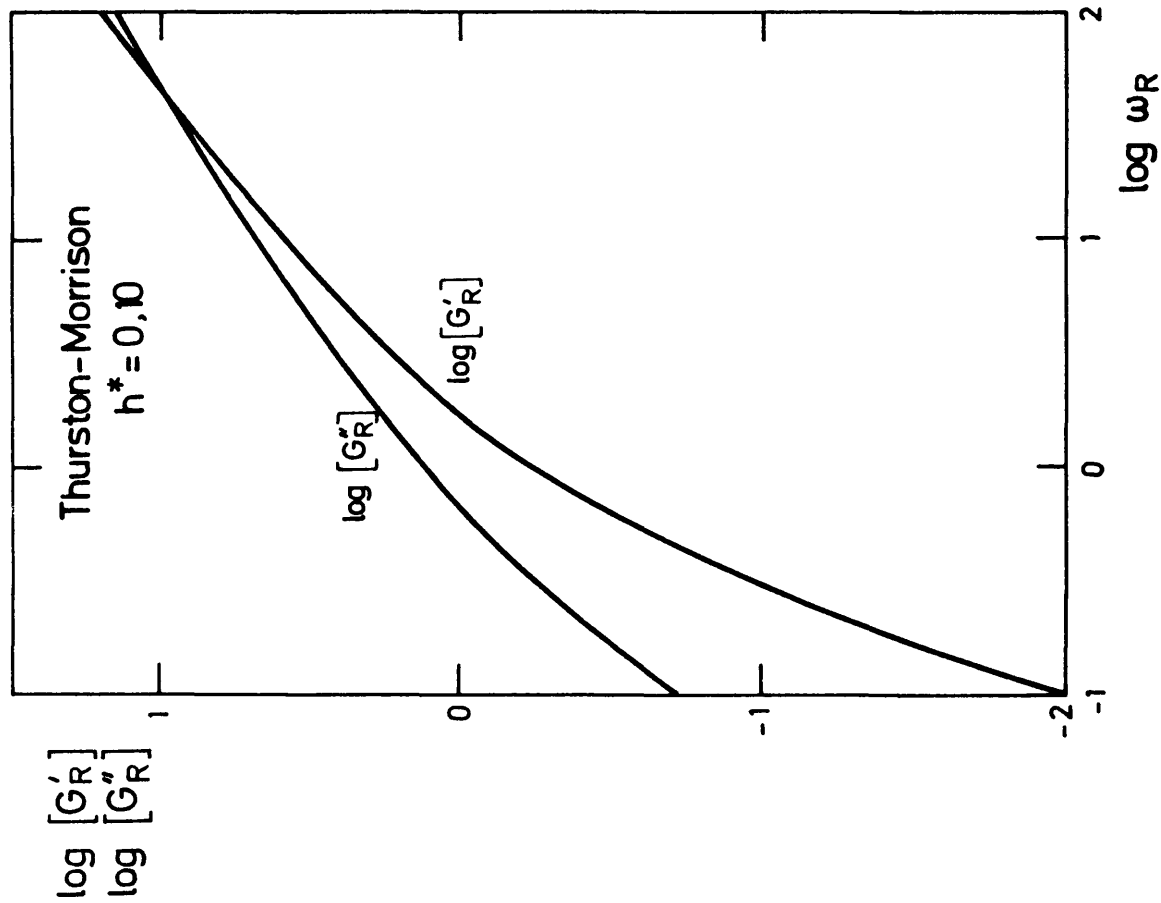


FIGURA 5.6

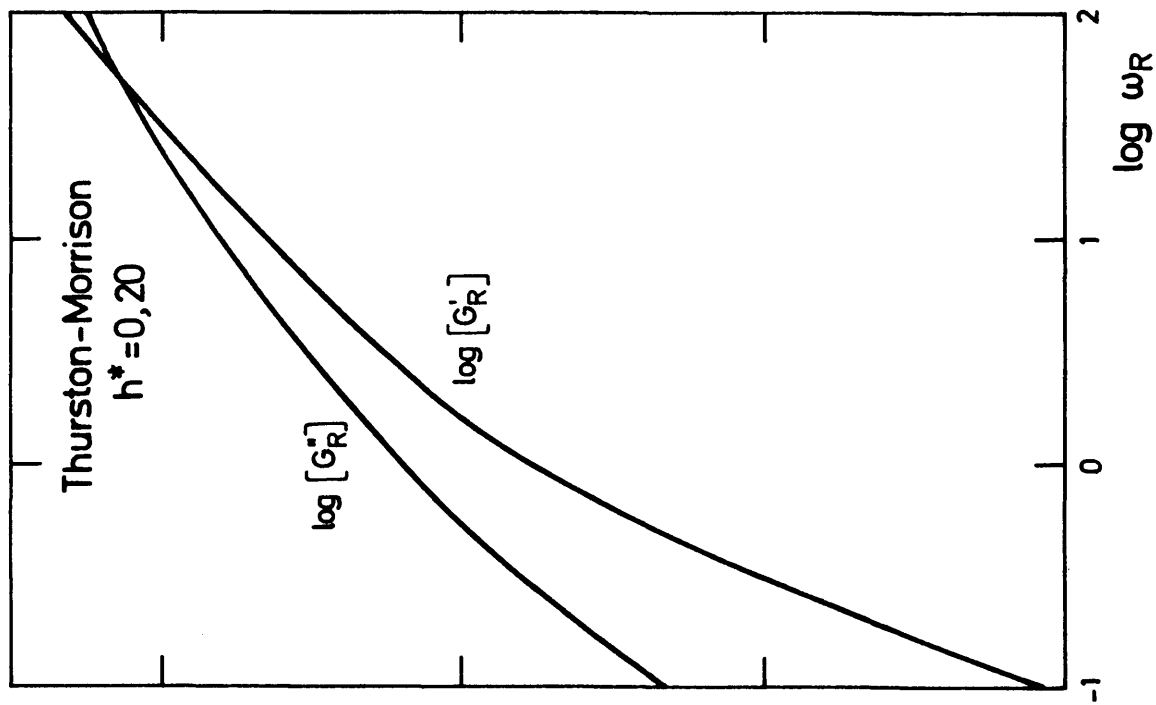


FIGURA 5.7

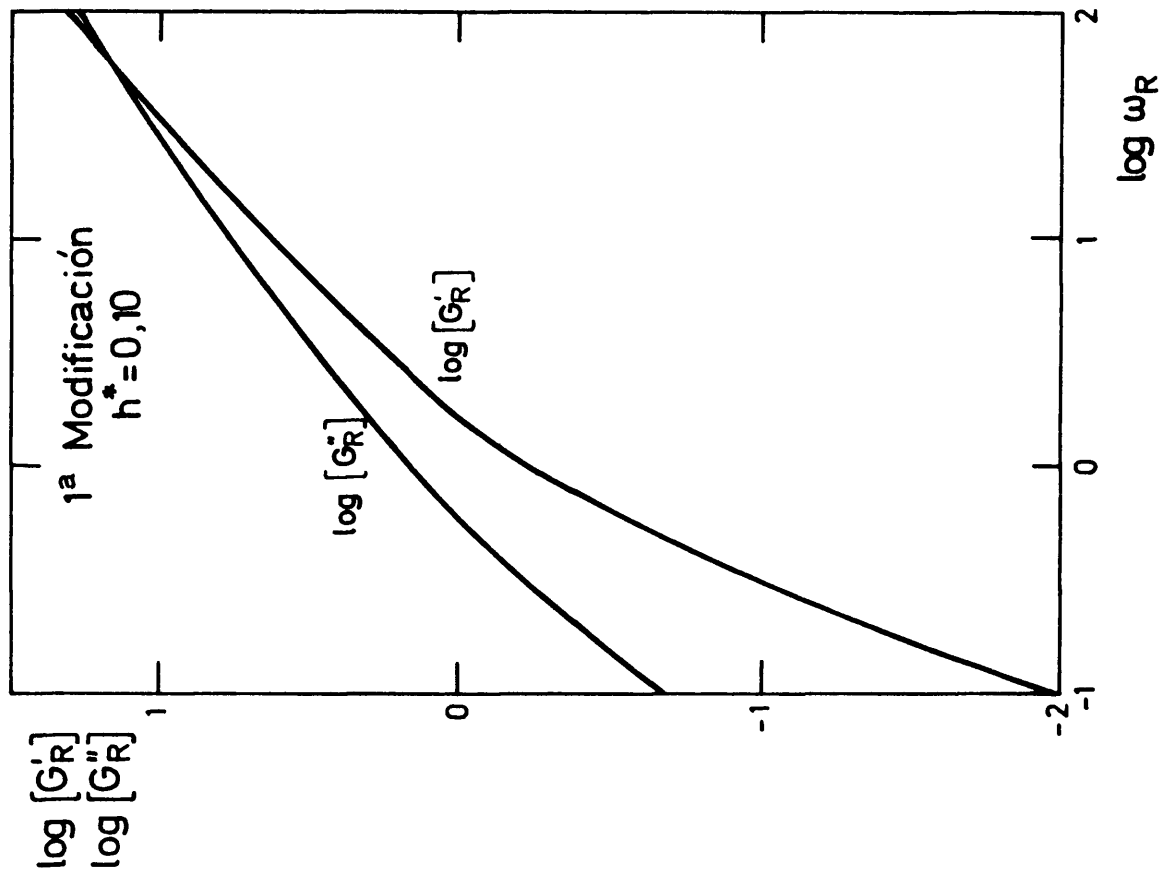


FIGURA 5.8

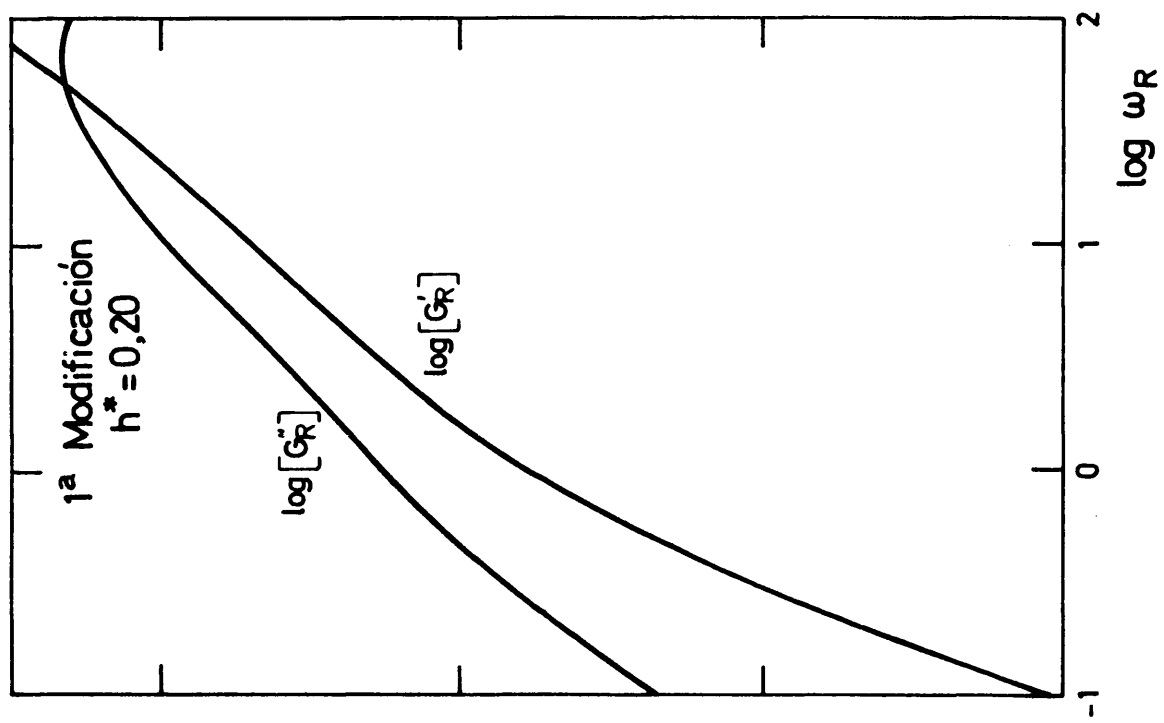


FIGURA 5.9

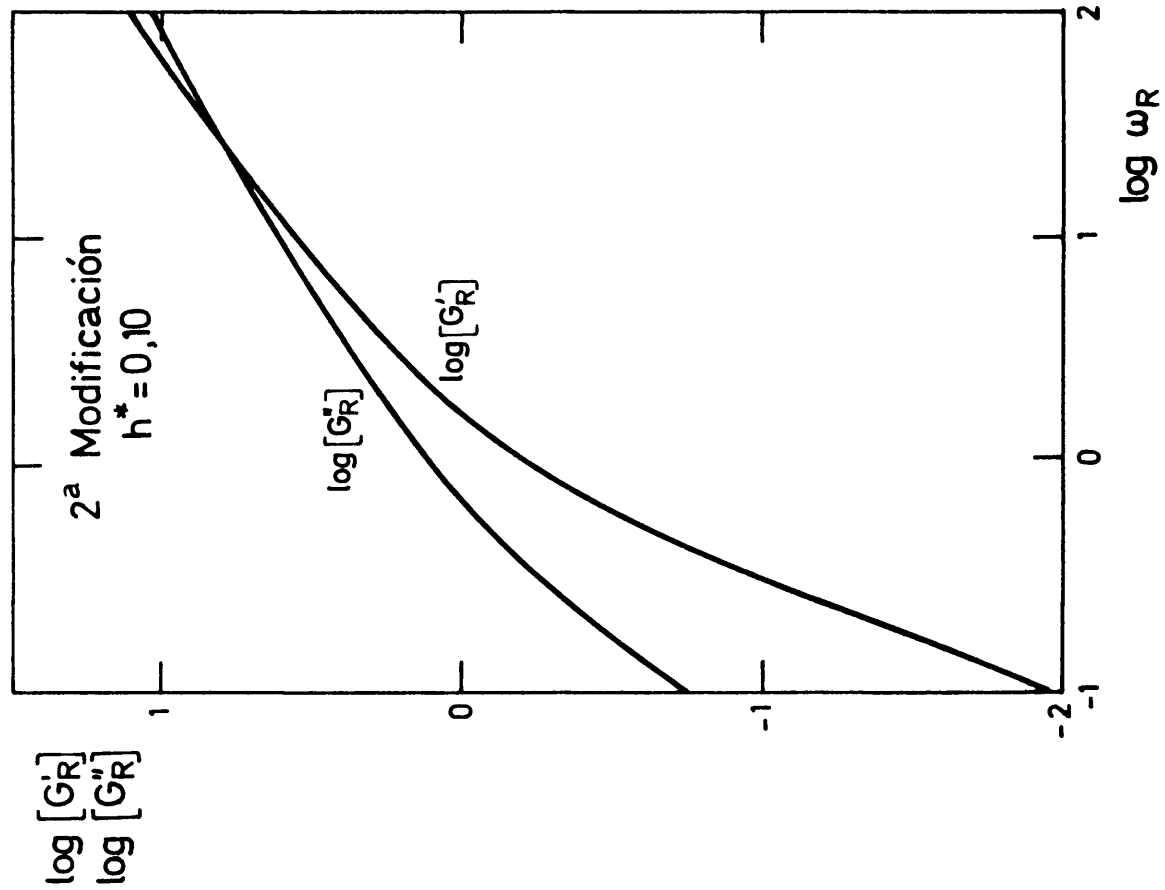


FIGURA 5.10

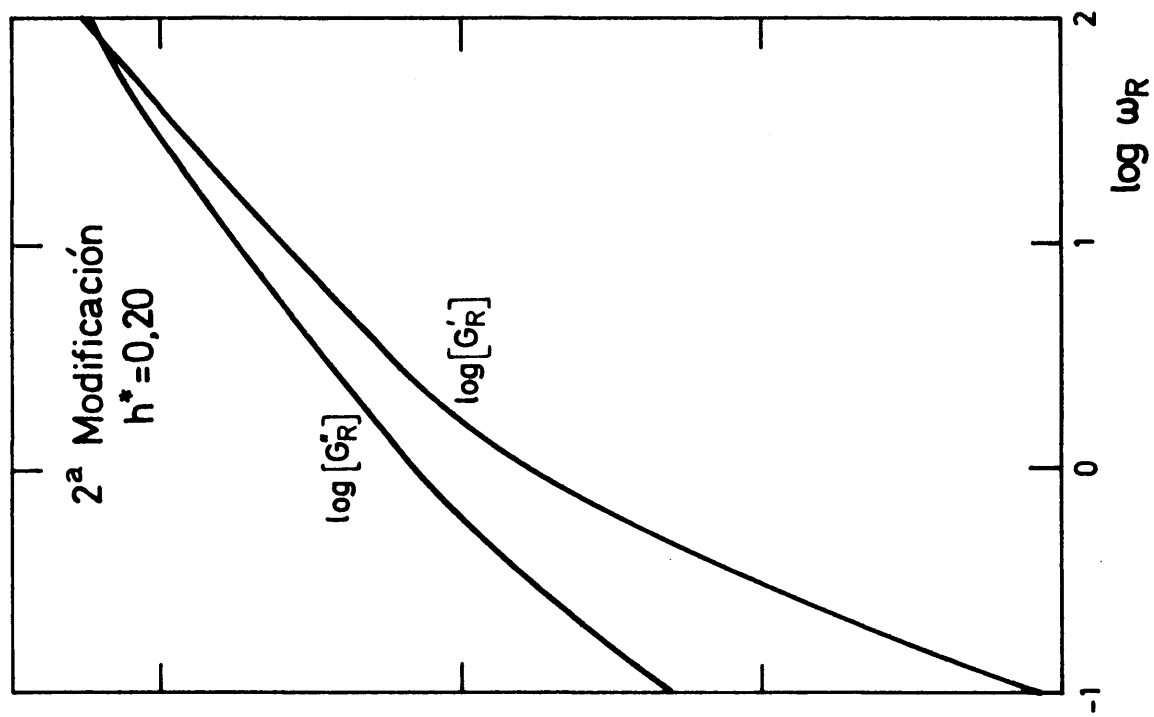


FIGURA 5.11

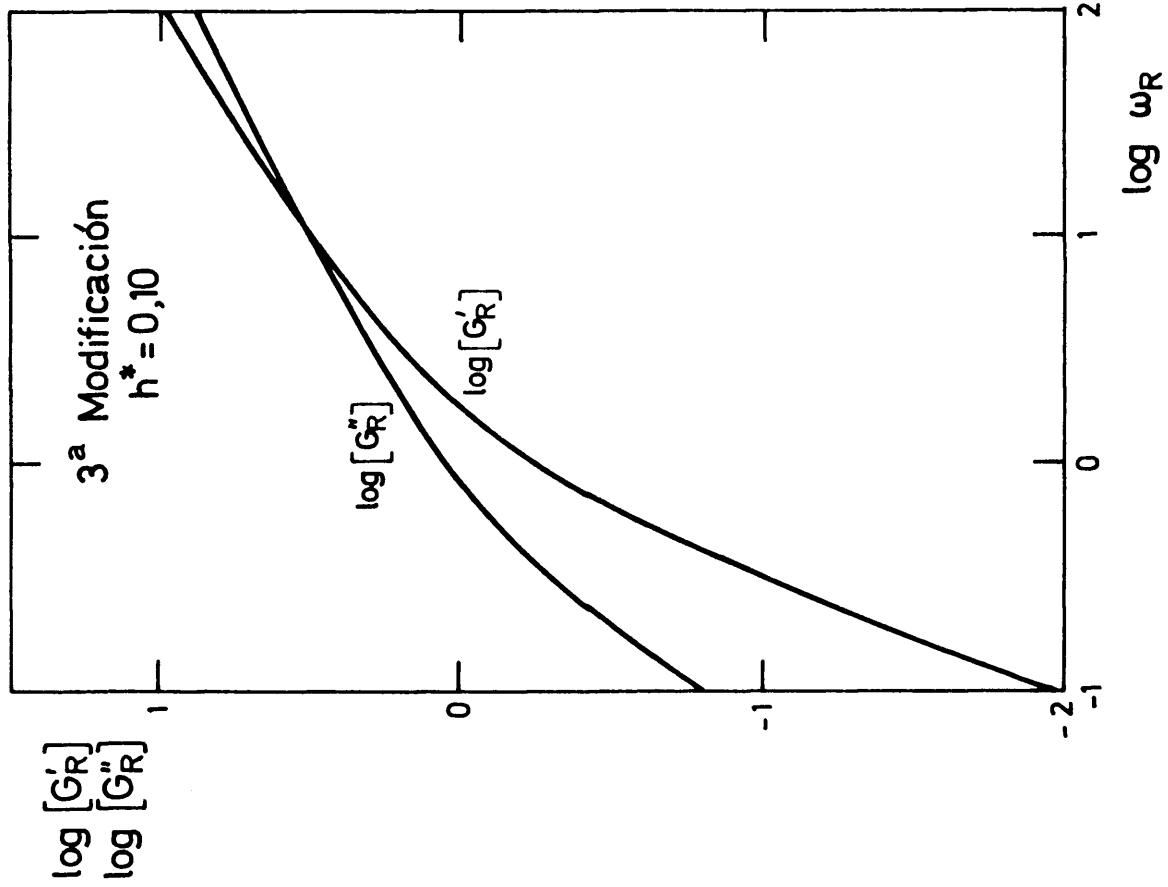


FIGURA 5.12

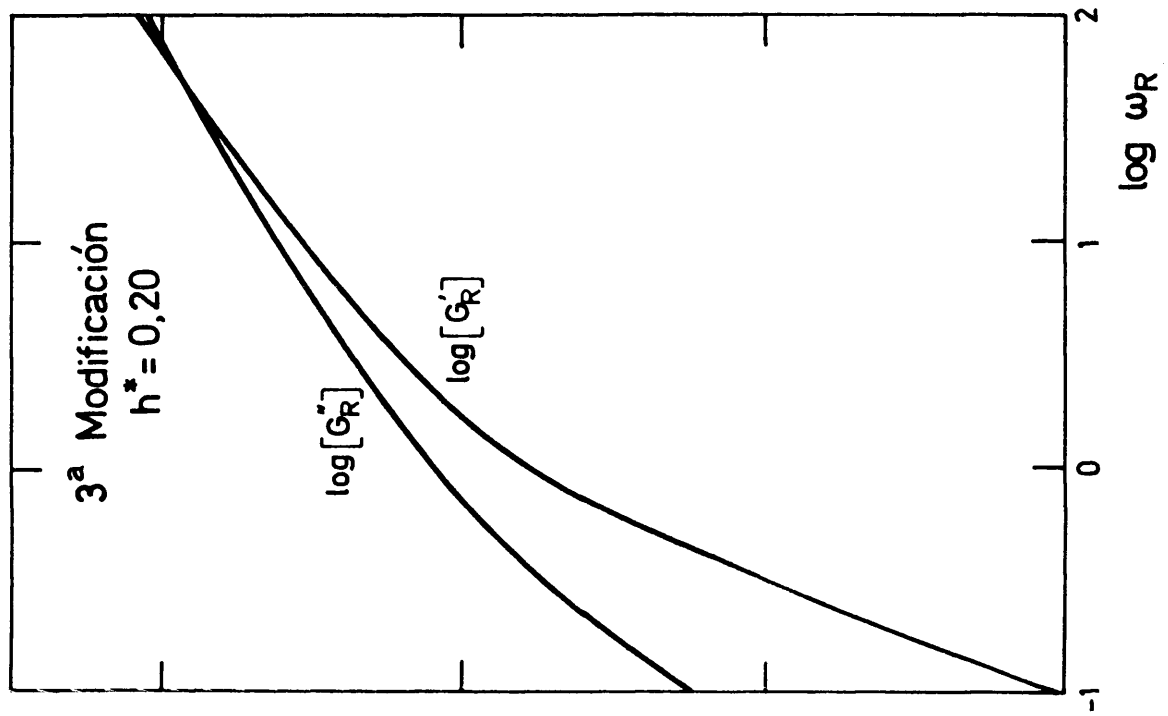


FIGURA 5.13

den servir como orientación sobre la influencia que la consideración de cadenas realistas tiene sobre el comportamiento hidrodinámico ya que D_t depende muy directamente de $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$.

En las tablas (5.13) a (5.15) se recogen los valores de $KT/D_t n_0$ frente a $N+1$ para $h^*=0,135$; $0,18$ y $0,225$; calculados por nosotros a partir de los promedios $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ y de cada α (que es función de $\langle r^2 \rangle$), correspondiente al $N+1$ considerado en cada caso. La figura (5.14) muestra la representación gráfica de las curvas teóricas que incluyen dichos puntos y su comparación con el comportamiento descrito por datos experimentales de polimetileno en benceno y Cl_4C aportados por diversos autores (66) (67) (68) (69).

Podemos comparar estos ajustes de curvas a resultados experimentales con los efectuados por Paul y Mazo (70) Estos autores emplean la ecuación (5.10) e introducen en ella los promedios $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$ correspondientes a una cadena en la que se supone una diferencia energética entre la configuración t y las g y g' de $0,75$ Kcal./mol, con volumen excluido, sin tener en cuenta α . Se comprueba que ambos tipos de ajuste son igualmente satisfactorios, diferenciándose únicamente en el valor de h^* que cada uno considera óptimo. Así Paul-Mazo proponen un h^* de $0,49$, mientras que la zona de ajuste para nosotros se encuentra alrededor de $h^*=0,20$. Esta discrepancia se explica porque en nuestro formalismo se introducen las dimensiones realistas del soluto, no sólo a través de los $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$, sino también a través de α , que no figura dentro del formalismo de Paul-Mazo. Esta es la causa de que el valor del mejor ajuste para h^* que estos autores proponen sea muy diferente a los valores que se utilizan al estudiar otras propiedades, como el número límite de viscosidad.

Por último, se debe hacer constar que la ecua.ción de Kirkwood (5.10), no es exacta, presentando una

N+1	$KT/D_n (\text{\AA})$
15	48.9
23	67.2
31	83.3
41	101.7
$h^*=0,135$	
TABLA (5.13)	

N+1	$KT/D_n (\text{\AA})$
15	53.8
23	72.6
31	89.0
41	107.9
$h^*=0,18$	
TABLA (5.14)	

N+1	$KT/D_n (\text{\AA})$
15	57.3
23	76.5
31	93.4
41	112.0
$h^*=0,225$	
TABLA (5.15)	

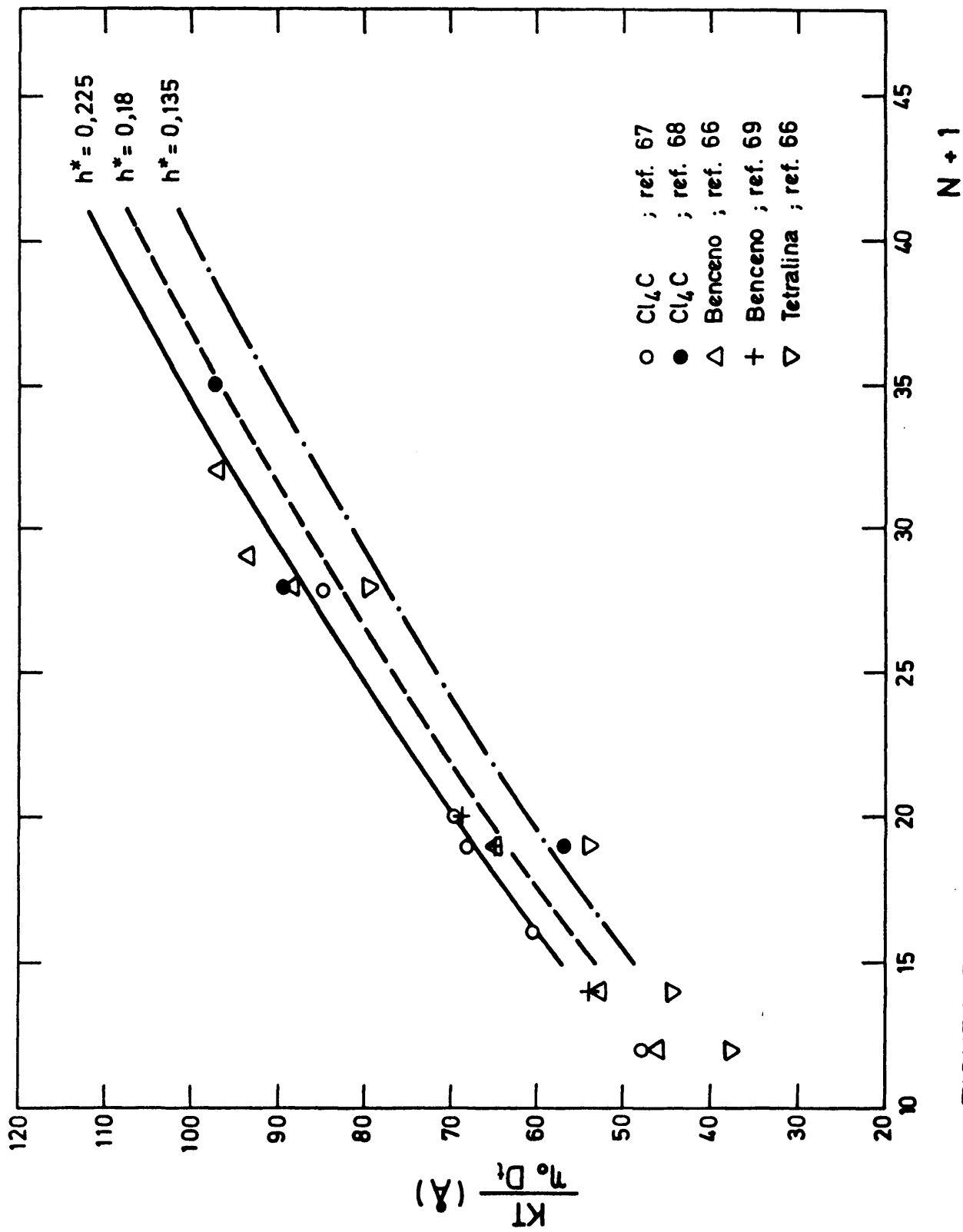


FIGURA 5.14

serie de imperfecciones teóricas, que han sido profusamente expuestas y discutidas por varios autores (31), (71) y (72). En cualquier caso, su aplicación a la descripción de comportamientos experimentales de D_t frente a $N+1$ es, según se ha podido ver aquí, suficientemente satisfactoria.

CAPITULO VI

DISCUSION

6.1.- Discusión general del esquema teórico propuesto.

En el presente trabajo se ha modificado el esquema teórico de Rouse-Zimm con el fin de aplicarlo al estudio de la dinámica de cadenas de peso molecular bajo, en disolución. Para ello ha sido necesario introducir una - serie de cambios en la teoría, concretamente en la descripción del potencial intramolecular y de la interacción hi-drodinámica entre eslabones.

De esta manera han surgidos tres clases de modificaciones distintas, según se vió en el capítulo II. Todas ellas tienen en común el asimilar los segmentos estadísticos propuestos por Rouse-Zimm a los enlaces reales de la cadena y por tanto incorporar la estructura de ésta a los cálculos mediante la detallada descripción de su geo-metría y energética.

El primer inconveniente que surge desde este punto de partida es que los eslabones se identifican ahora con las unidades repetitivas y por tanto su tamaño no puede considerarse como lo suficientemente grande en relación con el de las moléculas de disolvente, para que éste actúe como un medio continuo, lo que es una de las condiciones básicas en el tratamiento teórico general de la hidrodinámica de disoluciones poliméricas. Este inconveniente debe ser uno de los principales causantes de las divergencias que surgen entre el comportamiento teórico predicho por los esquemas construidos y el comportamiento real, - observado experimentalmente. Sin embargo, el evitarlo es muy problemático puesto que para ello sería preciso ela-borar una teoría que estableciera de manera rigurosa las posibles interacciones entre el disolvente y el soluto.

Un esquema alternativo al propuesto, es el que resulta de considerar los oligómeros divididos en subelementos de cadena, compuestos por varios grupos monoméricos, de manera que cada uno de estos subelementos pueda asimilarse a un "segmento estadístico", que une dos eslabones consecutivos, en la terminología de Rouse-Zimm. Un buen subelemento de este tipo, de manera que el tamaño de una molécula de disolvente pueda considerarse en comparación con él como puntual, estará compuesto por unos 20 grupos $-CH_2$ al menos.

Así, una molécula de 51 grupos repetitivos ($n+1=51$), se subdivide en tres eslabones ($N+1=3$), de manera que, numerando previamente la cadena de extremo a extremo el primer eslabón esté situado en el carbono 1, el segundo en el carbono 26 y el tercero en el carbono 51.

Según esto se define, utilizando los promedios de las tablas (3.15) y (3.18)

$$b_{eq}^2 = \langle R_{ij}^2 \rangle_{|i-j|=25; N+1=51} = 382(\text{\AA})^2; b_{eq} = 19,54\text{\AA}, \quad (6.1)$$

$$\left[\langle R_{ij}^{-1} \rangle_{|i-j|=2} \right]_{eq.} = \langle R_{ij}^{-1} \rangle_{|i-j|=51; N+1=51} = 0,0409(\text{\AA})^{-1}, \quad (6.2)$$

$$\left[\langle R_{ij}^2 \rangle_{|i-j|=2} \right]_{eq.} = \langle r^2 \rangle_{N+1=51} = 899(\text{\AA})^2, \quad (6.3)$$

dónde el subíndice eq. significa que la magnitud que lo ostenta está referida a los eslabones en los que se ha dividido artificialmente la cadena y no a las unidades repetitivas reales.

En este caso \bar{H} y $(\bar{A})_{mod.}$ se definen como

$$\bar{H} \equiv \begin{pmatrix} 1 & (\frac{\pi}{3})^{\frac{1}{2}} h & (\frac{\pi}{3})^{\frac{1}{2}} b_{eq.} [\langle R_{ij}^{-1} \rangle |i-j|=2]_{eq.} \\ (\frac{\pi}{3})^{\frac{1}{2}} h^* & 1 & (\frac{\pi}{3})^{\frac{1}{2}} h^* \\ (\frac{\pi}{3})^{\frac{1}{2}} b_{eq.} [\langle R_{ij}^{-1} \rangle |i-j|=2]_{eq.} & (\frac{\pi}{3})^{\frac{1}{2}} h^* & 1 \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

$$(\bar{A})_{mod.} \equiv \begin{pmatrix} 1+\beta_1 & -1 & -\beta_1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -\beta_1 & -1 & 1+\beta_1 \end{pmatrix}, \quad (6.5)$$

siendo

$$\beta_1 = b_{eq.}^2 \left\{ \left[\langle R_{ij}^2 \rangle |i-j|=2 \right]_{eq.}^{-1} - (2b_{eq.}^2)^{-1} \right\}, \quad (6.6)$$

y, a su vez

$$\alpha^2 = \langle r^2 \rangle / 2b_{eq.}^2 = 1,1773 \quad (6.7)$$

($\alpha^2=1$, debido a que la introducción del oscilador entre los eslabones 1 y 3 a través de β_1 pretende dar cuenta de las dimensiones medias reales de la cadena).

Con estos datos y aplicando las expresiones (2.25) y (1.85), se obtienen resultados teóricos para $\{n\}$ y ϕ en función de h^* , que se resumen en la tabla (6.1).

Si se aplica una subdivisión semejante a una cadena de $n+1=31$, se pueden asignar los siguientes valores para las distancias intramoleculares, a partir de los datos aportados por las tablas (3.14) y (3.17)

$$b = \left[\langle R_{ij}^2 \rangle |i-j|=15; N+1=31 \right]^{\frac{1}{2}} = 13,56 \text{ \AA} \quad (6.8)$$

$$\left[\langle R_{ij}^{-1} \rangle |i-j|=2 \right]_{eq.} = \langle R_{ij}^{-1} \rangle |i-j|=31; N+1=31 = 0,0537 (\text{\AA})^{-1}, \quad (6.9)$$

h^*	$\sum_{k=1}^2 \frac{1}{\lambda_k}$	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$	$\phi \cdot 10^{-23}$
0.10	1.656	3.626	0.963
0.12	1.688	4.435	1.178
0.15	1.740	5.713	1.518
0.17	1.776	6.609	1.756
0.20	1.833	8.026	2.132
0.25	1.938	10.60	2.817
0.30	2.055	13.58	3.585
0.40	2.341	20.50	5.444
<p>TABLE (6.1)</p> <p>$n+1=51; N+1=3$</p>			

h^*	$\sum_{k=1}^2 \frac{1}{\lambda_k}$	$(\eta)(\text{c.c./gr.})$	$\phi \cdot 10^{23}$
0.10	1.759	2.204	0.940
0.12	1.791	2.694	1.149
0.15	1.842	3.463	1.477
0.17	1.878	4.000	1.706
0.20	1.934	4.847	2.068
0.25	2.036	6.379	2.721
0.30	2.151	8.084	3.448
0.40	2.427	12.16	5.188
<p>TABLE (6.2)</p> <p>$n+1=31; N+1=3$</p>			

h^*	$\phi \cdot 10^{-23}$
0.1	1.128
0.2	2.700
0.3	3.744
0.4	3.916
<p>TABLE (6.3)</p>	

$$\left[\langle R_{ij}^2 \rangle \mid i-j \mid = 2 \right]_{eq.} = \langle r^2 \rangle_{N+1=31} = 471 (\text{\AA})^2 \quad . \quad (6.10)$$

con lo que, siguiendo el mismo procedimiento, se llega a los resultados para $\{n\}$ y ϕ recogidos en la tabla (6.2).

Las cadenas de $n+1$ más pequeños se deben subdividir en tan sólo dos eslabones, en cuyo caso

$$\bar{A} \equiv \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad \bar{H} \equiv \begin{pmatrix} 1 & (\frac{\pi}{3})^{\frac{1}{2}} h^* \\ (\frac{\pi}{3})^{\frac{1}{2}} h & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.11)$$

y

$$b_{eq.} = \langle r^2 \rangle_{N+1}^{\frac{1}{2}}; \quad \alpha = \alpha' = 1 \quad . \quad (6.12)$$

Por tanto

$$\phi = (\frac{\pi^3}{3})^{\frac{1}{2}} N_A h^* / \left[\lambda_1(h^*) \right] \quad . \quad (6.13)$$

En la tabla (6.3) se muestran los distintos valores de ϕ frente a h^* aplicables a cualquier cadena en la que se haya realizado la subdivisión citada ($N+1=2$). Por tanto, al aumentar el número de grupos reales, si se siguen considerando dos eslabones, ϕ permanece inalterado. El aumento del número de eslabones, es decir el paso de ($N+1$)=2 a ($N+1$)=3 debe realizarse en la cadena con un $n+1$ tal que

$$(\phi)_{N+1=2} = (\phi)_{N+1=3} \quad , \quad (6.14)$$

para el valor de h^* deseado.

Como, según se desprende de comparar las tablas (6.1), (6.2) y (6.3), un aumento de $n+1$, para $N+1=3$, provoca un aumento del valor de ϕ , y los ϕ para $N+1=2$ son mayores que los correspondientes a $N+1=3$; $n+1=51$, se puede concluir que el $n+1$ óptimo que cumpla la ecuación -

(6.14) debe ser mayor que 51. Además, este esquema predice un valor estable de ϕ para $n+1$ muy bajos y un aumento con el peso molecular a partir de un cierto valor de $n+1$, comportamiento totalmente opuesto al experimental, expuesto en el capítulo V. Por tanto la aplicación de segmentos estadísticos compuestos por varias unidades repetitivas al estudio de la hidrodinámica de oligómeros se revela menos adecuada, en orden a obtener resultados semejantes a los experimentales, que los esquemas propuestos en el capítulo II de este trabajo.

Con respecto al propio formalismo original de Rouse-Zimm es de señalar que su justificación conceptual no está muy clara (73), a pesar de que el ajuste de sus resultados a la experiencia, para polímeros de alto peso molecular, es satisfactorio. Debido a esto han surgido otras teorías que tratan de aportar nuevas bases para un planteamiento más correcto del problema.

Así, Kirkwood (74), incorporó a la teoría inicial de Kirkwood-Riseman (3) la descripción de la dinámica de la molécula, a través de una fuerza termodinámica de difusión de la forma

$$-KT\partial \ln \psi / \partial \vec{R}_j \quad , \quad (6.15)$$

que, como ya se ha visto, puede representar al movimiento Browniano del eslabón, con lo que es posible plantear una ecuación que rija la dinámica molecular, como

$$-\vec{F}_j - \partial U / \partial \vec{R}_j - KT\partial \ln \psi / \partial \vec{R}_j = 0 \quad , \quad (6.16)$$

siendo U un potencial intramolecular genérico.

La ecuación (6.16) deriva de la ecuación de Langevin, válida para describir la dinámica de cualquier -

partícula que esté sometida a un movimiento Browniano (20). La ecuación de Langevin es

$$m \frac{d\vec{u}_j}{dt} = -f\vec{u}_j + \vec{F}_{ej} + \vec{A}_j(t) \quad , \quad (6.17)$$

donde \vec{u}_j es la velocidad de la partícula \vec{F}_{ej} la resultante de las fuerzas externas ejercidas sobre ella, y $\vec{A}_j(t)$ es un término que describe las fuerzas fluctuantes características del movimiento Browniano. En efecto, basta despreciar el primer miembro (que representa la inercia de la partícula) y suponer que el término fluctuante se puede sustituir por una fuerza de difusión como la descrita en la ecuación (6.15) para pasar de (6.17) a (6.16).

En los últimos tiempos se ha insistido sobre la utilización de estas ecuaciones más generales. Así Zwanzig (74) ha empleado la expresión (6.17), pero ha encontrado dificultades en la introducción del tensor de difusión en este contexto. En una línea semejante Bixon (75) ha partido de la ecuación de Fokker-Planck y ha podido obtener una expresión para números límite de viscosidad válida para polímeros cíclicos, empleando el método de respuesta lineal. Posteriormente Zwanzig (36) ha generalizado este teoría. Es de señalar que la descripción de la dinámica molecular aparece aquí en función de dos matrices, una de las cuales contiene a las fuerzas entre eslabones y es calculable, si se conoce la correlación estadística entre los segmentos que los unen, mientras que la otra depende del tiempo y representa un término de inercia. Si la correlación entre segmentos es la propia de una cadena gaussiana, se llega a las ecuaciones de Rouse-Zimm sin haber supuesto previamente segmentos estadísticos. Esto puede indicar que los osciladores y las constantes de fuerza que se suponen en dicha teoría son adecuadas para describir el movimiento molecular del polímero. Asimismo, se demuestra que tanto el despreciar el término de inercia, co

mo el promediar previamente el tensor de Oseen, no supone más que despreciar términos correctivos de segundo orden.

Este método además, por su gran generalidad, se puede aplicar no sólo a modelos de difusión del tipo de Kirkwood, sino también a modelos estocásticos, como el propuesto por Stockmayer, Gobush, Chikahisa y Carpenter (76), ya que en él no es imprescindible la definición de un tensor analítico.

De manera semejante están surgiendo ultimamente nuevas teorías dinámicas (77) (78) (79), que proporcionan diferentes puntos de vista sobre estos problemas.

Otras teorías recientes (80) (81) tratan de explicar el fenómeno de la viscosidad interna, que fue incorporada a la dinámica molecular por Kuhn (82) y Cerf (83) para ajustar el comportamiento del polímero cuando la fuerza oscilatoria a la que se somete la disolución es de frecuencia muy alta, en cuyo caso no se obtiene la conducta prevista por la teoría de Rouse-Zimm.

Este problema es tan sólo colateral con los que se han expuesto en este trabajo, por lo que sólo se menciona aquí a título de reseña.

Por otra parte, y analizando los aspectos matemáticos de la teoría de Rouse-Zimm, se puede decir que incluye, como ya se puntualizó en el capítulo I, tres aproximaciones que son útiles en orden a simplificar los cálculos.

Dos de ellas, la introducción de promedios de distancias intramoleculares correspondientes a funciones de distribución de naturaleza gaussiana, y el considerar

que el número de eslabones es suficientemente grande como para aproximar la ecuación matricial de difusión a una ecuación íntegro-diferencial, son superadas dentro de nuestros esquemas aquí propuestos. Sin embargo la tercera, que consiste en el promedio previo a los cálculos del tensor de difusión \bar{D} , está presente también en dichos esquemas. Por tanto, es conveniente tener una idea aproximada de la influencia de la citada aproximación sobre los resultados finales. Como nuestro modelo de cadenas cortas postula que éstas tienen longitud de enlace (l) y ángulo de enlace (θ) fijos, el promedio se aplica a los términos que relacionan eslabones separados por más de dos intermedios a lo largo de la cadena.

En este contexto, hemos procedido al cálculo de la suma de los inversos de los valores propios, $\sum_{k=1}^N \lambda_k^{-1}$ (proporcional a $\langle n \rangle$), para una cadena de polimetileno de 4 unidades repetitivas o eslabones (o sea, una molécula de butano), definida mediante los promedios expresados en (3.13) considerando la matriz de difusión promediada con respecto a los tres isómeros rotacionales g, g' y t, y hemos comparado el resultado con el que se obtiene de promediar los valores de dicha suma calculados para cada configuración por separado. Estos resultados se recogen en la tabla (6.4), dónde puede comprobarse que el promedio previo no representa fuente de error apreciable.

Es lógico pensar que para $N+1$ mayores las discrepancias debidas a esta aproximación se harán más pequeñas, ya que la configuración más probable y la configuración media convergen al aumentar el número de eslabones. Concretamente Pyun (84) ha demostrado que aplicando el método de Pyun-Fixman, que evita el promedio previo del tensor de difusión mediante un cálculo de perturbaciones, en el caso de un resorte elástico en el que $N+1=2$ el resultado para $\langle n \rangle$ y ϕ se diferencia en un 40% del -

h^*	$\sum_{k=1}^3 \left(\frac{1}{\lambda_k} \right) g$	$\sum_{k=1}^3 \left(\frac{1}{\lambda_k} \right) g'$	$\sum_{k=1}^3 \left(\frac{1}{\lambda_k} \right) t$	$\left\langle \sum_{k=1}^3 \frac{1}{\lambda_k} \right\rangle$	$\sum_{k=1}^3 \left\langle \frac{1}{\lambda_k} \right\rangle$
0.05	2.5684	2.5684	2.5610	2.5642	2.5644
0.10	2.6428	2.6428	2.6277	2.6344	2.6346
0.20	2.8135	2.8135	2.7821	2.7963	2.7963
0.30	3.0249	3.0249	2.9755	2.9981	2.9976
0.40	3.3005	3.3005	3.2306	3.2626	3.2612
TABLA (6.4)					

que se obtiene promediando previamente, y, como ya se vió para $N \rightarrow \infty$, el valor límite de ϕ hallado por Pyun-Fixman só lo se diferencia del obtenido por Zimm en un 5,6%.

Nuestro esquema, en el que $N+1=2$ corresponde a - dos grupos reales situados a los extremos de un enlace de longitud fija (1), es basicamente distinto al considerado por Pyun, y el método de Pyun-Fixman es en sí mismo tan - sólo una aproximación, pero el hecho mencionado puede tomarse como orientación significativa.

Es posible que la razón por la cual el resultado para un resorte elástico, calculado por Pyun, sea más sensible que el correspondiente al butano, que aquí calculamos, a la aproximación de promedio previo de \bar{H} (40% de

error para el resorte y error muy pequeño para el butano) reside en la naturaleza de la distribución de configuraciones. Para el resorte elástico hay un continuo de configuraciones posibles, mientras que, para el butano, sólo hay configuraciones discretas (isómeros rotacionales).

6.2.- Discusión de resultados

En el capítulo IV se obtuvieron distintos valores propios de la ecuación de difusión y resultados para (η) y ϕ a partir de los esquemas teóricos propuestos por nosotros, y de otros también derivados de los formalismos de Rouse-Zimm o de Kirkwood-Riseman.

La influencia de la elección de cada teoría y de cada valor de h^* con respecto a cada valor propio es bastante compleja. En general, puede decirse que con las teorías que dan cuenta con más detalle de la geometría real de la cadena, se obtienen valores propios menores, siendo este efecto más acusado en los N más pequeños, cuyos inversos tienen mayor influencia en $\sum_{k=1}^N \lambda_k^{-1}$ (proporcional a (η)). Una excepción a este hecho es el caso de la comparación entre los valores propios de una cadena estadística (método de Thurston-Morrison) y los que resultan de introducir en \bar{H} los promedios recíprocos de distancias intramoleculares reales, sin modificar \bar{A} , ya que el comportamiento en este caso es justamente el inverso al descrito, de manera que los valores de $\sum_{k=1}^N \lambda_k^{-1}$ mayores corresponden a la cadena estadística, para un mismo h^* .

La variación con h^* , dentro de una misma teoría, es más complicada, pudiéndose decir que, en la mayoría de los casos, los λ_k más pequeños, aumentan al aumentar h^* , mientras que los mayores disminuyen. La suma de inversos suele disminuir al aumentar h^* hasta alcanzar un mínimo a partir del cual comienza a aumentar.

Con respecto a $\{n\}$ y ϕ debe hacerse constar que en todos los casos aumentan para valores de h^* crecientes. $\{n\}$ es siempre creciente para pesos moleculares sucesivamente más altos, debido a la gran influencia que en su cálculo juegan las dimensiones totales de la cadena, existiendo zonas de $N+1$ bastante bajas, en las que el exponente de la ecuación empírica (1.2) es mayor que 1, hecho también observado experimentalmente.

El comportamiento de ϕ con respecto a $N+1$ es más ambiguo y fué discutido en el capítulo IV. Es de señalar aquí, que cuando se pasa de oligómeros a cadenas con pesos moleculares bastante altos, la conducta de ϕ debe estar de acuerdo con la predicha por Osaki (22), y comprobada de acuerdo a los resultados para $N+1 > 200$ hallados por Lodge y Wu (35), en el sentido de que todos los ϕ correspondientes a distintos h^* , deben tender, cuando $N+1 \rightarrow \infty$, a un único valor asintótico independiente de h^* y de $N+1$. No obstante, en el rango de valores de $N+1$ bajos, aquí considerado, esta tendencia no puede ponerse aún de manifiesto.

Además, se observa que las modificaciones de \bar{A} tendentes a aproximar el modelo de osciladores a la cadena real, producen una disminución de la influencia de $N+1$ sobre ϕ , de manera que las variaciones de ϕ con $N+1$ se hacen más lentas y, por tanto, el límite asintótico - debe de encontrarse, en estos modelos, para números de eslabones más altos que los que postulan cadenas estadísticas. Efecto equivalente se consigue mediante la introducción de todos los promedios de distancias intramoleculares reales de la cadena, en el formalismo de Kirkwood-Riseman. Todo ésto puede explicarse teniendo en cuenta que el esquema inicial de Rouse-Zimm es válido para eslabones compuestos por muchas unidades repetitivas, por lo que, al aplicar un esquema adecuado a una cadena real de un cierto número de eslabones, coincidentes con las propias unidades repetitivas, el resultado debe co-

rresponder o parecerse al de una cadena equivalente de -
Zimm con $N+1$ más bajo.

Con respecto a la comparación de los valores de $\langle n \rangle$ y ϕ a los datos experimentales, es necesario hacer -
constar que, como ya se discutió en el capítulo V, el tamaño no despreciable del disolvente frente al de los oligómeros que se consideran como soluto, es de una importancia capital a la hora de analizar los ajustes. Los métodos empíricos propuestos para incluir en la teoría este hecho no son, realmente, más que una primera aproximación pero dan cierta orientación acerca del comportamiento esperado para dichas magnitudes correspondientes a una cadena, en el seno de un disolvente asimilable a un medio continuo. En efecto, si desde cada $\langle n \rangle_{\text{real}}$ hallado se calcula ϕ , mediante la expresión (1.85), puede verse que esta magnitud disminuye cuando el número de eslabones aumenta para $N+1$ pequeños, según se muestra en la tabla (5.6), -
hecho previsto teóricamente por los esquemas aquí utilizados, y que no puede ser explicado a través de las teorías que utilizan modelos de cadena estadística, según se aprecia en las figuras (5.4) y (5.5).

Es de destacar que, debido a que las cadenas -
consideradas poseen un número de eslabones no muy grande, el hecho de que el efecto de volumen excluido es, -
en general, función del disolvente, no debe ser causante de grandes divergencias en las medidas que se realizan para el mismo oligómero en distintos disolventes. Según se vió en el capítulo IV, las interacciones de órdenes superiores al segundo, no representan respecto al -
cálculo de las dimensiones reales de las cadenas más que una aportación del 10%, en el caso más desfavorable de -
los considerados, que corresponde a $N+1=51$. Por tanto, y a la hora de calcular propiedades teóricamente, el considerar un único efecto de volumen excluido total debe ser una buena aproximación, por lo que, en el caso de los dos

disolventes mencionados en este trabajo, puede atribuirse la parte más importante de las discrepancias entre los datos experimentales correspondientes a ambos, a los distintos tamaños hidrodinámicos de sus moléculas, tal como se ha dicho antes.

Los valores predichos para los componentes del - módulo intrínseco $[G_R']$ y $[G_R'']$ por los distintos esquemas teóricos y, considerando diversos h^* no presentan entre sí diferencias tan acusadas, como en el caso de las magnitudes (η) y ϕ . Al depender los valores de tres variables - ($\omega_{R,N+1}$ y h^*), es difícil establecer el comportamiento - teórico de estas propiedades en cada caso concreto.

La discusión de los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión se efectuó en el capítulo V, destacándose únicamente ahora que los valores de h^* que ajustan mejor los cálculos teóricos a los datos experimentales, presentan bastante coherencia con los óptimos logrados para números límite de viscosidad, cuando dicho cálculos teóricos corresponden a los esquemas que hemos propuesto en esta Memoria.

Con respecto a los resultados teóricos obtenidos en el capítulo III para promedios cuadráticos y recíprocos de distancias entre eslabones ($\langle R_{ij}^2 \rangle$ y $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$) así como para el promedio cuadrático de la distancia extremo-extremo y del radio de giro de la cadena ($\langle r^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$) es de señalar que fueron ya analizados en dicho capítulo, apartados (3.4), (3.5) y (3.6).

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se ha elaborado una teoría para la descripción de la hidrodinámica de moléculas de cadena corta (oligómeros). Para ello, se ha partido del esquema de Rouse-Zimm, asimilando cada eslabón a una unidad repetitiva del oligómero y, por tanto, cada segmento a un enlace.

La resolución de la ecuación de difusión propia de este esquema, se ha hecho de manera exacta, es decir considerando que el número de eslabones de la cadena de oligómero ($N+1$) se comporta como una variable discreta. Dicha resolución se ha realizado obteniendo los valores propios de la matriz no simétrica $\bar{H}\bar{A}$, producto de la que representa a la interacción hidrodinámica \bar{H} , y de la que describe el potencial intramolecular (\bar{A}).

Con el fin de introducir en la teoría las interacciones intramoleculares del oligómero de la manera más realista posible, se ha modificado \bar{A} , de forma que el potencial intramolecular que representa reproduzca los valores de los promedios cuadráticos $\langle R_{ij}^2 \rangle_{N+1}$ de distancias entre eslabones i y j .

Con este mismo fin, se han incorporado a \bar{H} los promedios recíprocos de dichas distancias $\langle R_{ij}^{-1} \rangle_{N+1}$, en lugar de los promedios correspondientes a una distribución estadística gaussiana, que son los que se utilizan en el esquema original de Rouse-Zimm.

La obtención de los promedios $\langle R_{ij}^2 \rangle_{N+1}$ y $\langle R_{ij}^{-1} \rangle_{N+1}$ se ha realizado de manera numérica, empleando el método Monte Carlo de simulación de cadenas. La generación de cadenas se ha realizado asociando unas coordenadas a cada eslabón, mediante un proceso en el que se tienen en

cuenta las constantes geométricas del oligómero (longitud de enlace y ángulo de enlace), y las interacciones entre los distintos eslabones. Estas interacciones se introducen de acuerdo a un criterio probabilístico, de tal manera que las configuraciones en las que hay eslabones que interaccionan fuertemente, tienen escasas posibilidades de ser generadas.

De dicha manera se han calculado $\langle R_{ij}^{-1} \rangle_{N+1}$ y $\langle R_{ij}^2 \rangle_{N+1}$ para una molécula de polimetileno en disolución, a 25°C, en función de $|i-j|$ y de $N+1$.

Con estos resultados, se han obtenido los valores propios de la ecuación matricial de difusión, mediante un método de diagonalización de matrices no simétricas. Estos valores propios se han calculado en función de h^* , parámetro que depende de la interacción hidrodinámica y que no depende de la longitud de la cadena, y de $N+1$.

A partir de los valores propios se han calculado las siguientes propiedades hidrodinámicas, siguiendo el formalismo de Rouse-Zimm: el número límite de viscosidad (η) , en función de h^* y de $N+1$, y las componentes del módulo intrínseco complejo, (G_R^*) , que depende de h^* , $N+1$ y de ω_R (frecuencia reducida).

También se han calculado otras propiedades que no dependen de los valores propios, pero que están relacionadas directamente con los promedios de distancias intramoleculares, como son $\langle r^2 \rangle_{N+1}$, distancia extremo-extremo de la cadena, que es función de $N+1$ y que coincide con $\langle R_{ij}^2 \rangle_{N+1}$ cuando $|i-j|=N$, y D_t , coeficiente de difusión de la cadena, que se obtiene a través de los promedios recíprocos $\langle R_{ij}^{-1} \rangle_{N+1}$ y que depende de h^* y de $N+1$.

Asímismo, conocidos (η) y $\langle r^2 \rangle$, se ha obtenido - la constante de Flory, ϕ , que, para cadenas cortas, resulta dependiente de h^* y de $N+1$.

Por último, se han comparado los resultados teóricos para (η) , con datos experimentales, para lo que ha sido preciso descontar, semiempíricamente, la aportación del tamaño hidrodinámico del disolvente, que es importante para el caso de solutos de bajo peso molecular. Igualmente se han comparado los resultados teóricos para D_t con datos experimentales. En ambos casos, se ha procedido a un ajuste de los valores teóricos a dichos datos, eligiendo para cada propiedad el valor de h^* más adecuado.

De la discusión de resultados hidrodinámicos, contenida en el capítulo VI, y del análisis de promedios estadísticos, realizado en el capítulo III, extraemos las siguientes conclusiones:

1) El comportamiento hidrodinámico de moléculas de cadena, expresado como variación de la constante de Flory, ϕ , en función de la longitud de la cadena, $N+1$, y de la intensidad de la interacción hidrodinámica, h^* , muestra que los resultados son muy sensibles al modelo teórico utilizado para su cálculo. Así, para un h^* dado, la variación de ϕ con $N+1$ se hace notoriamente más lenta cuando en los promedios de distancias intramoleculares se introducen los detalles estructurales de la cadena. Igualmente, la variación de ϕ con $N+1$ muestra un mínimo, para determinados valores de h^* , cuando la ecuación de difusión se resuelve de forma exacta, teniendo en cuenta el carácter discreto de la cadena.

2) En el caso de moléculas de cadena corta (oligómeros), los resultados experimentales (para n-alcenos) del número límite de viscosidad, $\{\eta\}$, reflejan la influencia del volumen hidrodinámico de las moléculas de disolvente. No es posible aplicar la teoría directamente a los resultados experimentales, siendo necesario corregir, primero, de alguna manera, el efecto de dicho volumen del disolvente.

3) Una vez corregido este efecto, la comparación entre teoría y experiencia muestra que el esquema propuesto en esta Memoria es el que mejor describe los resultados. Ninguna de las teorías que prescinden del detalle estructural de la cadena, en los promedios estadísticos, puede dar cuenta del comportamiento experimental, ni siquiera haciendo uso de cadenas equivalentes, cuyos segmentos engloben varios enlaces de la cadena real.

4) La introducción de los detalles estructurales de la cadena, de acuerdo con dicho esquema, en el cálculo teórico del coeficiente de difusión, D_t , permite un ajuste a los datos experimentales para valores de h^* semejantes a los que mejor describen los resultados experimentales para $\{\eta\}$, lo que no sucede aplicando esquemas más simplistas.

5) Los promedios cuadráticos e inversos de distancias intramoleculares ($\langle R_{ij}^2 \rangle$ y $\langle R_{ij}^{-1} \rangle$, respectivamente), calculados para cadenas realistas mediante un método de simulación, dependen de la separación entre eslabones, $|i-j|$, de la localización de uno de ellos, i , y de la longitud de la cadena, $N+1$. Sin embargo, los resultados obtenidos para polimetileno muestran que la única variable importante es $|i-j|$, ya que la influencia de $N+1$ sobre $\langle R_{ij}^2 \rangle$ es pequeña ($\leq 5\%$) y la influencia de la localización de i es despreciable ($\leq 1\%$).

APENDICE A1

Descripción de los tres isómeros rotacionales en una cadena de polimetileno.

Considérese un trozo de cadena formado por cuatro eslabones numerados. Manteniendo constante el ángulo de en lace θ , el lugar geométrico de los puntos a los que puede acceder el eslabón 4, fijados los tres primeros, es una - circunferencia que corta al plano formado por los eslabones fijos, en dos puntos. De ambos puntos, se toma como - origen de ángulos de rotación sobre la circunferencia, el más cercano al eslabón 1. Entonces las posiciones de máxima probabilidad coinciden con los siguientes valores del ángulo de rotación ϕ (figura A1.1)

$\phi_g = 60^\circ$	Posición	"gauche"	(g)
$\phi_t = 180^\circ$	Posición	"trans"	(t)
$\phi_{g'} = 300^\circ$	Posición	"gauche prima"	(g')

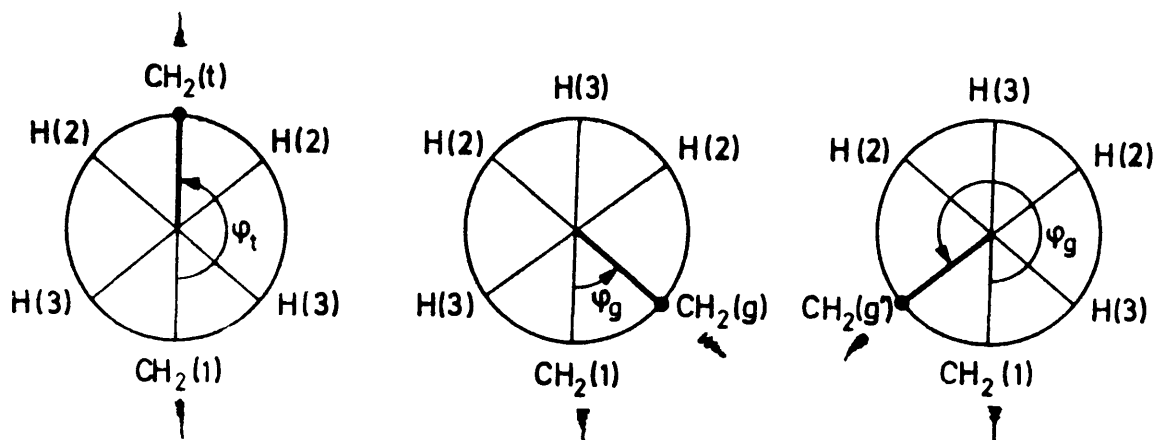


FIGURA A1.1

El resto de los puntos posibles tienen una probabilidad muy pequeña, comparada con la de éstos, de tal manera que puede prescindirse practicamente de ellos. El modelo en el que sólo estas tres posiciones de máxima probabilidad son tomadas en consideración, se conoce como "modelo de isómeros rotacionales".

APENDICE A2

Cálculo de las coordenadas de un eslabón i

1) Datos de entrada

- a) Longitud de enlace (l) y ángulo de enlace (θ) .
- b) Coordenadas de los tres eslabones anteriores i-1, i-2 e i-3.
- c) Angulo de rotación (ϕ_{i-3}) del enlace entre i e i-1 con respecto al plano formado por i-1, i-2 e i-3.

2) Transformación de coordenadas, de manera que el origen quede establecido en el eslabón i-2, y el eslabón i-1 se sitúe sobre la parte positiva del eje z. Esto se realiza en las siguientes etapas:

- a') Translación de los ejes al origen en i-2. Las coordenadas de un eslabón cualquiera, j, referidas al nuevo origen son

$$\begin{aligned} x_j^{a'} &= x_j - x_{i-2} \\ y_j^{a'} &= y_j - y_{i-2} \\ z_j^{a'} &= z_j - z_{i-2} \end{aligned} \quad . \quad (A2.1)$$

- b') Rotación de las coordenadas a lo largo del eje z, - hasta colocar el eslabón i-1 sobre el eje y. El ángulo de rotación correspondiente α_1 , se define como

$$\begin{aligned} \cos(\alpha_1) &= y_{i-1}^{a'} / [1 - \cos^2(\alpha_2)]^{1/2} \\ \sin(\alpha_1) &= x_{i-1}^{a'} / [1 - \cos^2(\alpha_2)]^{1/2} \end{aligned} \quad , \quad (A2.2)$$

siendo

$$\cos(\alpha_2) = z_{i-1}^{a'} / l \quad . \quad (A2.3)$$

Las nuevas coordenadas del eslabón j son

$$\begin{aligned}x_j^{b'} &= x_j^{a'} \cos(\alpha_1) - y_j^{a'} \sin(\alpha_1) \\y_j^{b'} &= x_j^{a'} \sin(\alpha_1) + y_j^{a'} \cos(\alpha_1) \\z_j^{b'} &= z_j^{a'}\end{aligned}\quad (A2.4)$$

c') Rotación de las coordenadas sobre el eje x, hasta que el enlace entre i-2 e i-1 se sitúe en el eje z. El ángulo de rotación adecuado se obtiene desde las expresiones

$$\begin{aligned}\cos(\alpha_2) &= z_{i-1}^{b'} / l \quad (\text{coincidente con A2.3}) \\ \sin(\alpha_2) &= y_{i-1}^{b'} / l.\end{aligned}\quad (A2.5)$$

El eslabón j, queda ahora definido como

$$\begin{aligned}x_j^{c'} &= x_j^{b'} \\ y_j^{c'} &= y_j^{b'} \cos(\alpha_2) - z_j^{b'} \sin(\alpha_2) \\ z_j^{c'} &= y_j^{b'} \sin(\alpha_2) + z_j^{b'} \cos(\alpha_2).\end{aligned}\quad (A2.6)$$

3) Cálculo de las coordenadas del eslabón i. Para ello se deben seguir los siguientes pasos

a") Cálculo de dichas coordenadas en el plano x-y. El resultado es

$$\begin{aligned}x_i^{a''} &= l \sin \theta \\ y_i^{a''} &= 0 \\ z_i^{a''} &= z_{i-1}^{c'} - l \cos \theta.\end{aligned}\quad (A2.7)$$

b") Rotación de estas coordenadas sobre el eje z, hasta situar el eslabón i en el plano formado por los i-3, i-2 e i-1. El ángulo de rotación que se debe utilizar α_3 , se define según las expresiones

$$\begin{aligned}\cos(\alpha_3) &= x_{i-3}^{c'} / \{(x_{i-3}^{c'})^2 + (y_{i-3}^{c'})^2\}^{1/2} \\ \sin(\alpha_3) &= y_{i-3}^{c'} / \{(x_{i-3}^{c'})^2 + (y_{i-3}^{c'})^2\}^{1/2},\end{aligned}\quad (A2.8)$$

llegándose a

$$\begin{aligned}x^{b''} &= x_1^{a''} \cos(\alpha_3) \\ y^{b''} &= x_1^{a''} \operatorname{sen}(\alpha_3) \\ z^{b''} &= z_1^{a''}\end{aligned}\quad . \quad (A2.9)$$

c'') Rotación de las coordenadas a lo largo del eje z , en sentido contrario al de las agujas del reloj, contemplando la rotación desde la parte superior de dicho eje, y empleando un ángulo de rotación coincidente con ϕ_{1-3} .

El resultado es

$$\begin{aligned}x_1^{c''} &= x_1^{b''} \cos \phi_{1-3} + y_1^{b''} \operatorname{sen} \phi_{1-3} \\ y_1^{c''} &= -x_1^{b''} \operatorname{sen} \phi_{1-3} + y_1^{b''} \cos \phi_{1-3} \\ z_1^{c''} &= z_1^{b''}\end{aligned}\quad . \quad (A2.10)$$

4) Vuelta al sistema original de coordenadas. Esto debe efectuarse invirtiendo las etapas del apartado 2, es decir, hay que proceder a

a''') Deshacer el giro de la etapa c'. Entonces

$$\begin{aligned}x_1^{a'''} &= x_1^{c''} \\ y_1^{a'''} &= y_1^{c''} \cos(\alpha_2) + z_1^{c''} \operatorname{sen}(\alpha_2) \\ z_1^{a'''} &= -y_1^{c''} \operatorname{sen}(\alpha_2) + z_1^{c''} \cos(\alpha_2)\end{aligned}\quad . \quad (A2.11)$$

b''') Deshacer el giro de la etapa b', con lo que resulta

$$\begin{aligned}x_1^{b'''} &= x_1^{a'''} \cos(\alpha_1) + y_1^{a'''} \operatorname{sen}(\alpha_1) \\ y_1^{b'''} &= -x_1^{a'''} \operatorname{sen}(\alpha_1) + y_1^{a'''} \cos(\alpha_1) \\ z_1^{b'''} &= z_1^{a'''}\end{aligned}\quad . \quad (A2.12)$$

c''') Deshacer la translación de la etapa a', con lo que se obtiene definitivamente

$$x_i = x_i^{c'''} = x_i^{b'''} + x_{i-2}$$

$$y_i = y_i^{c'''} = y_i^{b'''} + y_{i-2}$$

$$z_i = z_i^{c'''} = z_i^{b'''} + z_{i-2} \quad . \quad (A2.13)$$

APENDICE A3

OBTENCION DE PROMEDIOS $\langle r^2 \rangle$ EN CADENAS DE POLIMETILENO SEGUN EL METODO DE FLORY.

El promedio de la distancia extremo-extremo para cadenas de polimetileno, con interacciones entre sus eslabones exclusivamente de primer y segundo orden, puede expresarse, según Flory (29), de la forma descrita en el apartado (3.3), ecuación (3.26). Los símbolos que aparecen en dicha ecuación se definen de la manera siguiente:

$$\vec{J}^* = [1, 0, \dots, 0] = [J^*, 0, \dots, 0], \quad (A3.1)$$

$$\vec{J} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ J \end{bmatrix}, \quad (A3.2)$$

$$\bar{J}_i^{(n)} = \bar{J}_1 \bar{J}_2 \dots \bar{J}_N, \quad (A3.3)$$

$$\bar{J}_i = \begin{bmatrix} \bar{U}_i & \bar{U}_i \otimes \vec{m}^T ||\vec{T}|| & (m^2/2) \bar{U}_i \\ \bar{0} & \bar{U}_i \otimes \vec{E}_3 ||\vec{T}|| & \bar{U}_i \otimes m \\ \bar{0} & \bar{0} & \bar{U}_i \end{bmatrix}, \quad (A3.4)$$

$$Z = \vec{J}^* U^{(n-2)} \vec{J}, \quad (A.35)$$

$$U^{(n-2)} = \bar{U}_2 \bar{U}_3 \dots \bar{U}_{N-1}, \quad (A3.6)$$

$$||\vec{T}|| = \begin{bmatrix} \vec{T}(\phi_t) & \bar{0} & \bar{0} \\ \bar{0} & \vec{T}(\phi_g) & \bar{0} \\ \bar{0} & \bar{0} & \vec{T}(\phi_{g'}) \end{bmatrix}, \quad (A3.7)$$

$$\bar{T}(\phi_i) = \begin{pmatrix} \cos\theta & \text{sen}\theta & 0 \\ -\text{sen}\theta\cos\phi_i & \cos\theta\cos\phi_i & \text{sen}\phi_i \\ \text{sen}\theta\text{sen}\phi_i & -\cos\theta\text{sen}\phi_i & \cos\phi_i \end{pmatrix}, \quad (\text{A3.8})$$

$$\bar{U}_i = \begin{pmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{pmatrix}; \quad i \neq 1, N, \quad (\text{A3.9})$$

$$\bar{U}_i \equiv \bar{E}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad i=1, N, \quad (\text{A3.10})$$

$$\vec{m} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A3.11})$$

Las dimensiones no implícitas de los vectores y matrices usados, son las siguientes

$$\vec{J}^{*(1,15)}; J^{(15,1)}; \vec{J}^{*(1,3)}; J^{(3,1)}; \vec{J}_i^{(15,15)}.$$

El símbolo \boxtimes significa producto directo, es decir,

$$\bar{A} = \bar{B} \boxtimes \bar{C} \quad \bar{A}_{ij} = \bar{B}_{ij} \bar{C} \quad (\text{A3.12})$$

σ representa el peso estadístico de las configuraciones g y g' , según la expresión

$$\sigma = \exp\{-(E_g - E_t)/RT\}, \quad (\text{A3.13})$$

mientras que ω da cuenta de las interacciones de segundo

orden y se define a través de la diferencia entre la energía correspondiente a una secuencia gg' y la que corresponde a una secuencia gg . Esta última, al no presentar interacción apreciable de segundo orden, se puede expresar - como el doble de la energía de una configuración g , es decir que

$$\omega = \exp\{-(E_{gg'} - 2E_g)/RT\} \quad . \quad (A3.14)$$

Teniendo en cuenta que, según Flory,

$$E_{gg'} - 2E_t = 3 \text{ Kcal./mol} \quad , \quad (A3.15)$$

y considerando la diferencia entre las energías de los isómeros t y g (0,5 Kcal./mol, según se vió en el apartado (2.3)), se obtiene que

$$E_{gg'} - 2E_g = 2 \text{ Kcal./mol} \quad , \quad (A3.16)$$

con lo que los valores para los parámetros, a 25°C, resultan ser

$$\sigma = 0,43; \quad \omega = 3,4 \cdot 10^{-2} \quad . \quad (A3.17)$$

- 1) Yamakawa H. (1974) Ann.Rev.Phys.Chem. 25, 179.
- 2) Stockmayer W.H.(1973). Pure Appl.Chem. Suppl.Macromol. Chem. 8, 379.
- 3) Kirkwood J.G. (1954) J. Poly.Sci. 12, 1.
- 4) Kirkwood J.G. (1949) Rev. Trav.Chim. 68, 548.
- 5) Rouse P.E. (1953) J. Chem. Phys. 21, 1272.
- 6) Bueche F. (1954) J.Chem. Phys. 22, 603.
- 7) Zimm B.H. (1956) J.Chem. Phys. 24, 269.
- 8) Kirkwood J.G. y Riseman J. (1948) J.Chem. Phys. 16, 865.
- 9) Perico A. y Rossi C. (1970) J.Chem.Phys. 53, 1217.
- 10) Iwata K. (1971) J.Chem.Phys. 54, 1570.
- 11) Iwata K. (1973) J.Chem.Phys. 58, 4184.
- 12) Staudinger H. (1932) "Die Hochmolecularen Organischen Verbindungen", Verlag, Julius Springer Eds. Berlin.
- 13) Kuhn W. (1932) Zeits. f. Physik Chemie. A161, 1.
- 14) Huggins M.L. (1939) J.Phys.Chem. 43, 439.
- 15) Kramers H.A. (1946) J.Chem. Phys. 14, 415.
- 16) Burgers J.M. (1938) "Second Report on Viscosity and Plasticity of the Amsterdam Academy of Sciences", Nordemann, Publishing Company, New York.
- 17) Wang M.C. y Uhlenbeck G.E. (1945) Revs. Modern Phys. 17, 323.
- 18) Chandrasekhar, S. (1943) Revs.Modern.Phys. 15, 1.
- 19) Osaki K. (1973) Adv.Poly. Sci. 12, 1.
- 20) Yamakawa H. (1971) "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper-Row, Publishers, Cap.VI.
- 21) Tschoegl N.W. (1963) J.Chem.Phys. 39, 149.
- 22) Osaki K. (1972) Macromolecules, 5, 141.
- 23) Kuhn W.y Gr \ddot{u} n F. (1942) Kolloid Z. 101, 248.
- 24) Pyun C.W. y Fixman M. (1965) J.Chem.Phys. 9, 3838.
- 25) Kirkwood J.G. y Fuoss R.M. (1941) J.Chem.Phys. 9, 328.
- 26) Zimm B.H., Roe G.M. y Epstein L.F. (1956) J.Chem. Phys. 24, 279.

- 27) Flory P.J. (1953) "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York.
- 28) Hearst J.E. (1962) J.Chem. Phys. 37, 2547.
- 29) Flory, P.J. (1969) "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York.
- 30) Yamakawa H. (1970) J.Chem. Phys. 53, 436.
- 31) Bloomfield V.A., Dalton W.O. y Van Holde K.E. (1967) Biopolymers, 5, 135.
- 32) Rotne J. y Prager S. (1969) J.Chem.Phys. 50, 4831.
- 33) Thurston G.B. y Morrison J.D. (1969) Polymer, 10, 421.
- 34) Thurston G.B. (1974) Polymer, 15, 569.
- 35) Lodge, A.S. and Wu Y.J. (1972) "MRC Technical Summary Report", University of Wisconsin, 1250.
- 36) Zwanzig R. (1974) J. Chem.Phys. 60, 2717.
- 37) Ptitsyn O.B. y Eisner Yu.E. (1958) Zh.Fiz.Khim. 32, 2464.
- 38) Tschoegl N.W. (1964) J.Chem.Phys. 40, 473.
- 39) Simon E. (1970) J.Chem. Phys. 52, 3879.
- 40) Borsellino A. (1959) J.Chem.Phys. 30, 857.
- 41) Tobolsky A.V. (1959) J.Chem. Phys. 31, 387.
- 42) Domb C. (1969) Adv. Chem.Phys. 15, 229.
- 43) Domb. C., Gillis J. y Wilmers C. (1965) Proc.Phys.Soc. Lond. 85, 625.
- 44) King G.W. (1951) National Bureau of Standard Applied Mathematics Series (U.S.Government Office, Washington D.C.) 12.
- 45) Wall F.T. , Hiller L.A. y Wheeler D.J. (1954) J.Chem. Phys. 22, 1036.
- 46) Wall F.T. y Erpenbeck J.J. (1959) J.Chem.Phys. 30, 634.
- 47) Alexandrowicz Z. (1969) J.Chem.Phys. 51, 2.
- 48) Grishman R. (1973) J.Chem. Phys. 42, 4159.
- 49) Wall F.T., Windwer S. y Gans. P.J. (1962) J.Chem.Phys. 37, 1461.
- 50) Smith R.P. (1965) J.Chem.Phys. 42, 1162.
- 51) Gans P.J. (1965); J.Chem.Phys. 42, 4159.
- 52) Loftus E. y Gans P.J. (1968) J.Chem.Phys. 49, 3828.
- 53) Stellman S.D. y Gans P.J. (1972) Macromolecules, 5, 516.

- 54) Domb C. (1963) J.Chem. Phys. 38, 2957.
- 55) McCrackin F.L. Mazur J. y Guttman C.M. (1973) Macromolecules 6, 859.
- 56) Cooley W.W. y Lonnes P.R. (1962) "Multivariate. Procedures for the Behavioral Sciences", Ed. John Wiley and Sons, Cap. 3.
- 57) Kin L. (Abril, 1969)
- 58) Rinzel J. y Funderlic R.E.; Union Carbide Corp. Nuclear Division, Central Data Processing Facility, Oak Ridge, Tennessee.
- 59) Ullman R. (1964) J.Chem.Phys. 40, 2193.
- 60) Rossi C. y Perico A. (1970) J.Chem.Phys. 53, 1223.
- 61) Dr. Pedemonte. Instituto di Chimica Industriale dell' Università di Genova, Italia.
- 62) Rempp P. (1957) J. Poly Sci. 23, 83.
- 63) Jain D.V.S., Dewan R.K. y Tewari K.K. (1968) Ind. J. Chem. 6, 584.
- 64) Katime I. Comunicación privada de datos sin publicar.
- 65) Figueruelo J.E. Comunicación privada de datos sin publicar.
- 66) Varoqui R., Daune M. y Freund J. (1961) J.Chem.Phys. 58, 394.
- 67) McCall D.W. y Douglas D.C. (1963) J.Chem.Phys. 38, 2314.
- 68) Dewan R.K. y Van Holde K.E. (1963) J.Chem.Phys. 39, 1820.
- 69) Rossi C., Bianchi E. y Rossi, A. (1958) J.Chim. Phys. 55, 97; Rossi C. y Bianchi E. (1961) Nature 189, 822.
- 70) Paul E. y Mazo R.M. (1968) J.Chem.Phys. 48, 1405.
- 71) Zwanzig R. (1966) J.Chem.Phys. 45, 1858.
- 72) Yamakawa H. y Yamaki J. (1973) J.Chem.Phys. 58, 2049.
- 73) Orwoll R.A. y Stockmayer W.H. (1969) Adv.Chem.Phys. 15, 305.
- 74) Zwanzig R. (1969) Adv. Chem.Phys. 15, 325.
- 75) Bixon M. (1973) J.Chem.Phys. 58, 1459.
- 76) Stockmayer W.H., Gobush W., Chikahisa, Y. y Carpenter D.K. (1970) Discuss. Faraday Soc. 49, 182.
- 77) Edwards S.F. y Freed, K.F. (1974) J.Chem.Phys. 61, 3.

- 78) Szu S.C. y Hermans J.J. (1974) J.Poly Sci. (Poly. Phys.Sec.) 12, 1743.
- 79) Yamakawa H., Tanaka G. y Stockmayer W.H. (1974) J.Chem. Phys. 61, 4535.
- 80) Bazúa E.R. y Williams M.C. (1973) J.Chem.Phys. 59, 2858; (1974) J.Poly. Sci. (Poly Phys.Sec.) 12, 825.
- 81) Caroli, B., Saint James D. y Jannink J. (1973) J. Poly. Sci. (Poly. Phys.Sec.) 11, 2467.
- 82) Kuhn W. y Kuhn H. (1946) Helv. Chim. Acta. 29, 71.
- 83) Cerf R. (1957) J.Poly.Sci. 23, 125; (1969) J.Chim. Phys. 66, 479.
- 84) Pyun C.W. (1968) J. Chem. Phys. 49, 2875.